

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Cyrus Veiga Andriolo

Levantamento do Estado da Arte dos Processos de Alisamento Capilar

Tendências Tecnológicas em Processos de
Alisamento Capilar

Rio de Janeiro, RJ

2016

Cyrus Veiga Andriolo

Levantamento do Estado da Arte dos Processos de Alisamento Capilar

Tendências Tecnológicas em Processos de
Alisamento Capilar

Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte
dos requisitos necessários à obtenção do grau de
bacharel em Química, com Atribuições
Tecnológicas.

Orientador: Carlos A. S. Riehl

Co-Orientador: Daniel W. Barreto

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus familiares que tanto me ajudaram durante estes anos de faculdade, fornecendo conforto e um porto seguro para todos os percalços durante cada etapa que conclui.

Aos meus amigos que me ajudaram a persistir e superar as dificuldades durante todo o curso.

Aos meus coordenadores do projeto final de curso, professores e colegas profissionais que estiveram por perto para sanar minhas dúvidas e me direcionar para o caminho certo, para que todas estas páginas fossem concluídas. Sem os quais a idealização deste trabalho seria inexistente.

Em especial, gostaria de agradecer ao laboratório detransformação capilar da L'Oréal que me ensinaram sobre o mundo dos cosméticos. Sem vocês este projeto não seria cabível de existir.

Muito obrigado a todos por tudo!

“Eu acredito na inovação e que a maneira de obtê-la é financiando pesquisas e aprendendo fatos básicos ” Bill Gates

Andriolo, Cyrus; **Levantamento do Estado da Arte dos Processos de Alisamento Capilar, Tendências Tecnológicas em Processos de Alisamento Capilar**, Rio de Janeiro, 2016. Trabalho Final de Curso (Graduação em Química com atribuições tecnológicas) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo principal realizar um levantamento e estudo da arte de alisamento capilar através de uma abordagem mercadológica e química de forma a entender os mecanismos de ação dos diferentes compostos com função de mudar a estrutura capilar.

Para isto, foi feita uma avaliação das mais de 90 patentes publicadas sobre o tema entre os anos de 1940 até 2015 para se compreender os diferentes compostos com ação alisante e seus respectivos mecanismos de ação, com o objetivo de compreender a evolução dos processos e as tendências tecnológicas atuais.

As principais moléculas com poder alisante largamente estudadas pela literatura são os Hidróxidos de Sódio, Lítio e Potássio, Hidróxido de Guanidina, Tioglicolato de Amônio ou Ácido Tioglicólico, o Formaldeído ou Formol e o Ácido Glioxílico. A pesquisa mostrou que outras moléculas, como a ureia, sulfitos, enzimas e compostos fotoativos podem ser utilizadas como alisantes eliminando, em alguns casos, a necessidade de realizar aquecimento ou produtos neutralizantes.

O mecanismo de ação de tais moléculas deve ser profundamente estudado pois uma vez conhecido os sítios de reação, pode-se pensar em moléculas com funções parecidas capazes de reagir de forma similar mais trazendo algum benefício a mais para o consumidor. Por este motivo, o presente trabalho também engloba as reações e mecanismos de ação dos principais ativos alisantes.

O mercado da América Latina de alisamento capilar é um dos maiores do mundo. Por este motivo, recebe grandes insumos para pesquisa por parte das principais empresas que atuam neste segmento, dentre elas destaca-se a Embeleze, L'Oréal, Johnson e Johnson, Niely, Beleza Natural, P&G, KAO e Unilever.

Assim, é esperado que este trabalho seja uma base bibliográfica para futuras pesquisas e um guia para investimento e inovações neste setor que, apesar do tamanho do mercado, ainda apresenta níveis incipientes de inovação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1_-“As fibras do cabelo são compostas de três diferentes regiões: A cutícula, a parte mais externa, constituída de camadas lamelares de tecido estrutural. O córtex, a área interna compreendida por seu “miolo”. E pela medula, a área interna central da fibra. (OBUKOWHO, 2012) ” FONTE: Adaptado de ESTRUTURA DO CABELO.

Figura 2_-_Formação de ponte dissulfeto entre dois aminoácidos cisteína. Fonte: DELFINI, 2011.

Figura 3_-_Fragmento de queratina exemplificando as principais ligações químicas responsáveis pela conformação da fibra capilar. FONTE: WILKINSON, 1990.

Figura 4_-_Classificação dos cabelos em 8 diferentes tipos de acordo com a biodiversidade humana. FONTE: METTRIE, et al; 2007.

Figura 5_-_Low Poo da empresa Salon Line. No rotulo esta apresentado uma tabela onde explica e especifica o tipo do cabelo ao qual o seu produto se destina. FONTE: CASANOSTRACOSMETICOS.

Figura 6_-_Configuração cuticular de acordo com o pH do meio. FONTE: adaptado de BRILHO DE CABELO, 2013.

Figura 7_-_Faixa de pH dos principais princípios ativos de alisamento FONTE: HIDRACTHAIR.

Figura 8_-_P e L representam o resto da cadeia da Queratina. O Hidroxido ataca o carbono β em relação a ponte de enxofre ocasionando uma eliminação e liberando H₂S. Este, ataca a cadeia e forma a Lantionina liberando um enxofre da cadeia.

Figura 9 _- Cromatograma (a) – Ligações presentes no cabelo antes da aplicação de Hidróxido de Guanidina. Cromatograma (b) – Ligações novas surgem após a aplicação. FONTE: Adaptação de THAKUR 2009.

Figura 10_-_Redução das pontes de Dissulfeto. FONTE: Adaptado de SOLVENTE UNIVERSAL.

Figura 11_-_Segundo a teoria de Calva, entre as reações que conferem a conformação do cabelo, as principais ligações entre dois filamentos de queratina que

reagem com o formal no alisamento capilar são: As ligações entre o ácido glutâmico a lisina e as entre o ácido aspártico e a arginina FONTE: CALVA 1945.

Figura 12_- Possível reação que ocorre no alisamento capilar a base de Formol. FONTE: CALVA, 1945.

Figura 13_- Metabolização do formol em gás carbônico e água. FONTE: ALVES, 2012

Figura 14_- Reação entre N-alfa-acetil-L-lisina e o ácido glioxílico, originando iminas no meio em questão – supostamente dentro da fibra do cabelo, após a chapinha (sem presença de água).

Figura 15_- Monômero da família de polímeros Poliquaternio (polímero catiônico nitrogenado). Esta família de polímeros é acrescentado nas formulações da tecnologia de alisamento a base de Guanidina afim de conferir cosmetividade a fibra capilar, melhorando o toque áspero deixado pela adsorção do subproduto da reação entre o Hidróxido de Cálcio e o Carbonato de Guanidina. FONTE: JOHNSON PRODUCTS CO., INC., 1983.

Figura 16_- Polímero/silicone defendido pela patente US 4,770,873 da Redken em 1988. Na molécula, R representa um hidrogênio ou trimetilsilil; R1 é uma metila; R2 alquilenos de 1 a 6 átomos, R3 alquilenos de 1 a 3 carbonos enquanto que x e y devem ser pelo menos um 4 e um 2 respectivamente. FONTE: LESZEK J., 1988.

Figura 17_- Molécula de n-dodecil-pirrolidone. Segundo a patente US 4,793,994 A, este é a melhor lactona para ser utilizada para melhorar a cosmetividade do produto cosmético a base de Tioglicolato de Amônio e seus derivados. Na figura, R é um alquil contendo de 8 a 22 carbonos. FONTE: GAF, 1987.

Figura 18_- Um composto mercapito pode ser expressado por: R – SH onde R é um grupo orgânico, neste caso, R é o ácido acético. Pode ser utilizado para melhorar o odor do Tioglicolato de Amônio.

Figura 19_- Na patente US 4,424,820 de 1984 da empresa Redken, ácidos graxos lactados e glicolatos são combinados com hidróxido de sódio para melhorar na difusão do hidróxido dentro da fibra. Assim, é possível utilizar uma menor concentração de NaOH para atingir um alisamento igual ou superior. Na Figura, Onde RCO é um radical acil de

um ácido graxo tendo de 6 a 22 carbonos. A é um metil ou um hidrogênio enquanto que x pode ser entre 1 a 4. FONTE: REDKEN, 1984.

Figura 20_- Na figura está sendo mostrado o aparelho Photon Blue da marca Tânagra que é utilizado com o produto “Photon Hair Uom”, um alisamento permanente foto-iônico. FONTE: TÂNAGRA E PHOTON HAIR.

Figura 21_- Shampoo The First. É o primeiro shampoo que alias do Mercado. FONTE: Patente BR 10 2016/0,067,146.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1_-O gráfico reúne os dados coletados na pesquisa realizada pelo Instituto Beleza Natural em parceria com a UNB. Nele pode-se observar que 70% das mulheres brasileiras possuem cabelos de um tipo que não o liso. Logo, existe um extenso mercado consumidor para os produtos capilares alisantes ou disciplinadores de cachos. FONTE: INSTITUTO BELEZA NATURAL.

Gráfico 2_-Porcentagem de patentes encontradas no banco de dados ESPACENET no período entre 2000 e 2015 sob o IPC. A61Q 5/04 relativas as principais tecnologias de alisamento capilar.

Gráfico 3_-Apresenta o número de patentes por benefício quanto ao Sensorial, Performance e compatibilização entre alisamento e coloração em diferentes tipos de tecnologia de alisamento.

Gráfico 4_-A evolução tecnológica dos alisantes capilares nos últimos 15 anos. Existe uma tendência por investimentos em alisamentos com Ácido Glioxílico e com os alisamentos de Hidróxido de Sódio e Lítio.

LISTA DE TABELA

Tabela 1_-_A tabela indica quais as principais empresas no mercado de alisamento e seu posicionamento no mercado. Fonte: Banco de Dados EUTOMONITOR©

Tabela 2_-_“O uso indevido do formol ocasiona diversos riscos à saúde, tais como: irritação, coceira, queimadura, inchaço, descamação e vermelhidão do couro cabeludo, queda do cabelo, ardência e lacrimejamento dos olhos, falta de ar, tosse, dor de cabeça, ardência e coceira no nariz, devido ao contato direto com a pele ou com vapor. Várias exposições podem causar também boca amarga, dores de barriga, enjôos, vômitos, desmaios, feridas na boca, narina e olhos, e câncer nas vias aéreas superiores (nariz, faringe, laringe, traquéia e brônquios), podendo até levar a morte.” (ANVISA, Alisantes e Formol, o que você precisa saber).

Tabela 3_-_Composição do pré-shampoo proposto pela patente US 4,602,648 da Soft Sheen Products a fim de melhorar a porosidade e condicionamento do cabelo após o alisamento capilar. Este é um exemplo do acréscimo de um produto a rotina de alisamento a fim de minimizar os danos provocados a fibra capilar após o alisamento.

Tabela 4_-_Produto referente a patente US 3,654,936 da Wella onde deve ser aplicado ao cabelo logo a seguir ao tempo de pausa do creme alisante a base de tioglicolato de Sódio para colorir o cabelo - Neste caso o cabelo ficou vermelho-amarronzado. FONTE: (WELLA AG.,1972).

Tabela 5_-_Formulação de um creme de alisamento da patente US 5,338,540 da empresa Conopco Inc. onde apresenta ureia em meio aquoso com sulfeto e bissulfeto de amônia FONTE: CONOPCO INC., 1994.

Tabela 6_-_Componentes do condicionador alisante da patente US 4,911,919 da empresa Colgate-Palmolive de 1990. Como pode-se notar, não existe qualquer componente com efeito alisante. Apenas muitos polímeros e silicones que diminuem o volume e traz disciplina ao cabelo.

Tabela 7_-_Número de patentes publicadas entre o período de 2000 a 2015 sobre as principais tecnologias de alisamento correlacionando com o tipo de benefício defendido.

Tabela 8_-_Principais empresas requerentes das patentes encontradas no banco de dados ESPACENET no período entre 2000 e 2015 sob o IPC. A61Q 5/04.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	ESTRUTURA DO CABELO HUMANO.....	18
2.1	LIGAÇÕES QUÍMICAS ESTRUTURAIS PARA O CABELO	19
3	TIPOS DE CABELO	22
4	MERCADO.....	24
5	LEGISLAÇÃO	27
6	HISTÓRICO DAS TÉCNICAS DE ALISAMENTO	28
7	PRINCIPAIS ALISANTES.....	34
7.1	HIDRÓXIDOS METÁLICOS	36
7.2	HIDRÓXIDO DE GUANIDINA	36
7.3	TIOGLICOLATO DE AMÔNIO.....	38
7.4	FORMOL	40
8	EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA DE ALISAMENTO	46
8.1	GUANIDINA	46
8.1.1	Cosmeticidade.....	46
8.1.2	Uso de Poliquaternio.....	46
8.1.3	Otimização da Reação do Hidróxido de Guanidina.....	48
8.1.4	Adição de Produtos Cosméticos na Rotina de Alisamento.....	50
8.1.5	Estabilidade de Emulsão	51
8.2	TIOGLICOLATO DE AMÔNIO	53
8.2.1	Cosmeticidade.....	53
8.2.2	Odor	54
8.2.3	Praticidade	55
8.2.4	Associação com Outros Componentes	56
8.3	HIDRÓXIDO DE SÓDIO	58

8.3.1	Cosmetividade e Segurança na Aplicação	58
8.4	FORMOL	60
8.5	ÁCIDO GLIOXILICO	61
9	INOVAÇÕES.....	63
9.1	ALISAMENTO ENZIMÁTICO	63
9.2	ALISAMENTO COM UREIA E SULFITOS.....	65
9.3	MELHORA NA ROTINA DE ALISAMENTO	66
9.4	ALISAMENTO FOTOIÔNICO.....	67
9.5	ALISANTE SEM REAÇÃO NA QUERATINA.....	69
9.6	COMPOSTOS ALISANTES DIFERENTES	70
9.7	SHAMPOO ALISANTE	72
10	DISCUSSÃO	74
11	TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS	78
12	CONCLUSÃO.....	84
	ANEXO.....	86
	ANEXO I - ESCLARECIMENTO ANVISA	86
	ANEXO II - LISTA DE PATENTES.....	91
	REFERÊNCIAS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

1 INTRODUÇÃO

Hoje em dia, na era digital e da informação inúmeros blogs, sites e revistas destacam matérias ou colunas relativas a aparência, estilo e beleza, sendo estes meios de comunicação, formadores de opinião que interferem no dia a dia de grande parte da população, ditando o que deve ser utilizado, o que é considerado moderno e bonito.

Em 2008, a marca Seda, da empresa Unilever realizou uma pesquisa global contando com a opinião de mais de 500 mulheres do Brasil, Estados Unidos, México, Índia, Tailândia e Rússia para determinar o aspecto mais importante da aparência física das pessoas. Segundo a diretora do marketing de Hair da empresa, Simone Simões, a pesquisa demonstrou que 40% das mulheres entrevistadas acham que “o cabelo é o item mais importante da aparência, antes mesmo de roupas, maquiagem e pele” (REVISTA VEJA, 2009).

O estudo também demonstra que, no Brasil, quase 50% das entrevistadas preferem não ter relação interpessoais quando estão insatisfeitas com seus cabelos. (REVISTA VEJA, 2009).

Em pesquisa conduzida pelo antropólogo e especialista em marketing Clotaire Rapaille encomendada pela empresa Embeleze enfatiza que os cabelos são “os reguladores da autoestima” (REVISTA VEJA, 2009).

“Atualmente, as relações entre as pessoas estão cada vez mais efêmeras, sendo a aparência, ou seja, a impressão física, um importante elemento de julgamento nas interações sociais.” (BORBA E THIVES, 2014).

Estas pesquisas retratam a grande influência dos formadores de opinião e das empresas capilares. Este mercado também dita e seguem tais tendências de forma a lançarem produtos que atendem ao consumidor.

Desta forma, existem produtos para todos os tipos de cabelo e os consumidores tem plena liberdade para escolher permanecer com os cabelos lisos ou mais enrolados de modo a se encaixarem no aspecto social de desejo, para ganhar “visibilidade social”, desejando receber ou evitar críticas de terceiros (SIMÕES, 2010), uma vez que um cabelo com aparência dentro desses padrões pré-estabelecidos de determinado grupo social evita uma sensação de julgamento por parte do mesmo (BOUZÓN, 2008).

A escolha por parte do consumidor da forma que deseja para seus cabelos está diretamente relacionada a sua proveniência étnica. Segundo a **Sociedade Brasileira de Dermatologia (SBD)**, os cabelos lisos são típicos de etnias mongólicas, orientais, esquimós e indígenas, enquanto que os cabelos ondulados são típicos dos caucasianos. Já os cabelos crespos, são comuns na etnia negra (**SOCIEDADE BRASILEIRA DE DERMATOLOGIA**, 2016).

“Os cabelos apresentam diferentes características, de acordo com o grupo étnico ao qual a pessoa pertence e dependendo da genética de cada um. As variações raciais e individuais irão determinar o padrão de crescimento e também sua forma e textura.” (**Sociedade Brasileira de Dermatologia**, 2016).

Sendo assim, o principal alvo dos alisamentos capilares são as pessoas que possuem descendência étnica caucasiana e negra.

As características do cabelo da etnia negra é bem peculiar frente as demais. O porquê destes fatos é de alta complexidade e já foi pauta de alguns estudos ao longo dos anos (**OBUKOWHO** 2012).

“Os cabelos do leste da África são extremamente curvos e possuem um alto grau de torção, curvatura e ondas. Já os cabelos dos Norte Africanos são extremamente retos. Deixando de lado a genética, esta diferença pode ser explicada devido diversos fatores ambientais, como calor umidade e disponibilidade nutricional que afetam a forma física do cabelo.” (**OBUKOWHO** 2012).

É associado ao cabelo da etnia negra pequeno teor de umidade e aparência fosca. Um estudo realizado na Inglaterra sugere que estes fenômenos estão intimamente ligados com a transpiração. O estudo relata que ocorre uma maior perda de água pela transpiração em pessoas desta etnia do que em outros grupos (**RAWLINGS**, 2006). Patrick Obukowho, em seu livro publicado em 2012, *Hair Relaxers Science, Design and Application*, analisa os cabelos africanos e chega a associar este fato ao cabelo africano ser muito poroso, não podendo manter a umidade dentro do córtex e, portanto, torna-o mais frágil, uma vez que um cabelo saudável e não danificado bloqueia a passagem de água de fora para dentro e vice versa (**OBUKOWHO**, 2012).

Obukowho também alinha a má distribuição do sérum que é excretado pelo couro cabeludo com a falta de brilho do cabelo Africano. Segundo ele:

Quando o sérum é secretado, ele viaja desde o couro cabeludo até a ponta do fio, se distribuindo desuniformemente. Apesar da literatura mencionar que o cabelo Africano possui menos sérum total, é mais um problema de distribuição do que quantidade.

Por causa das curvas apertadas do cabelo africano, o s rum fica preso na base do cabelo e não viaja até a sua ponta. O fato que a textura do cabelo afro tender a ser seco, e fosco, independentemente do nível de pigmentação deve ser aferido a distribuição não igualitária de s rum.

O objetivo deste trabalho   apresentar o mercado do alisamento capilar com um olhar químico, através do levantamento e estudo da arte, analisando patentes e buscando compreender as preocupações do mercado com as diferentes tecnologias de alisamento e buscando as inovações e as tendências do mercado dos alisantes,

2 ESTRUTURA DO CABELO HUMANO

Para se entender como os principais princípios ativos alisantes penetram e atuam na fibra capilar, é necessário compreender primeiro, sua estrutura, a principal proteína formadora do cabelo e as ligações que mantêm os aminoácidos de tais estruturas coesos originando uma grande variedade de tipos de cabelo.

Antes da década de 1950, costumava-se considerar o cabelo um órgão rudimentar. Foi então que H. B. Chase, um renomado biólogo provou que esta teoria estava errada definindo a estrutura, curvatura do folículo e o crescimento capilar. A partir de então, o cabelo foi considerado uma estrutura regenerativa que, não importando a etnia, é basicamente o mesmo (OBUKOWHO, 2012).

O cabelo Asiático, Latino ou Caucasiano é composto das mesmas características químicas, estrutura molecular e morfológica, passando pelos mesmos estados de crescimento se diferenciando apenas pelo formato e secção transversal, que provocam a diferenciação frente ao seu crescimento e curvatura (OBUKOWHO, 2012).

Todas as etnias possuem o cabelo composto por 3 principais regiões: Cutícula, Córtex e Medula como pode ser visto na figura 1.

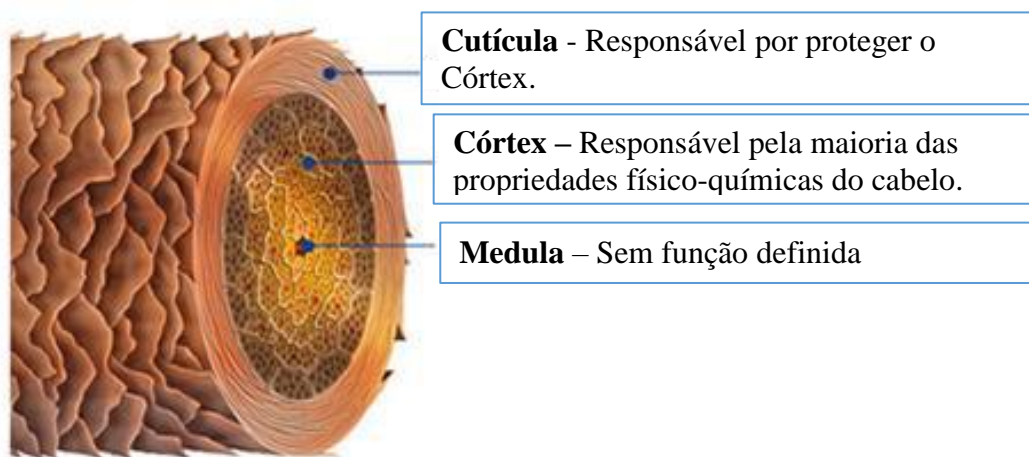


Figura 1_-_“As fibras do cabelo são compostas de três diferentes regiões: A cutícula, a parte mais externa, constituída de camadas lamelares de tecido estrutural. O córtex, a área interna compreendida por seu “miolo”. E pela medula, a área interna central da fibra. (OBUKOWHO, 2012)” FONTE: Adaptado de ESTRUTURA DO CABELO

A Cutícula é a região externa do cabelo, que pode ser vista de olho nu. Sua principal função é proteger o córtex. É formada por uma sobreposição plana de células orientadas do couro cabeludo até a raiz (OBUKOWHO, 2012).

O Córtex confere as principais propriedades físico-químicas do fio, uma vez que compõe 80% de sua massa. É composto por diversas camadas que por sua vez, é formada por diversas subunidades onde sua menor unidade, é uma matriz proteica rica em enxofre. A interação destas camadas que confere a resistência e tensão ao cabelo (OBUKOWHO, 2012).

A Medula compreende a região central do cabelo residindo no meio do Córtex. Em um estudo com o SEM (*Scanning Eletron Microscope*) mostra que os cabelos mais grossos apresentam medula enquanto que os fios mais finos não (OBUKOWHO, 2012). Este fato ainda não está completamente elucidado pelos cientistas uma vez que não se compreende sua função.

2.1 LIGAÇÕES QUÍMICAS ESTRUTURAIS PARA O CABELO

Primariamente o cabelo é composto por tecido queratinoso, água, lipídios, pigmentos e traços de elementos a nível atômico, consiste em 45,2% carbono, 27,9% oxigênio, 15,1% nitrogênio, 6,6% hidrogênio, 5,2% enxofre. Sua composição independe da etnia do cabelo, o que pode ser comprovado por eletroforese (OBUKOWHO, 2012).

A principal proteína que confere a estrutura capilar é a queratina e está alocada no Córtex. É composta por 18 amino ácidos: alanina, arginina, ácido aspártico, cisteína, ácido glutâmico, glicina, histidina, isoleucina, leucina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, tirosina, tionina e valina sendo o mais abundante a cisteína, responsável pela maioria do enxofre presente no córtex (OBUKOWHO, 2012).

A cisteína possui em sua cadeia lateral a sulfidril (SH), que pode se ligar fortemente a outra SH de outra cisteína por condensação. É a chamada de ponte de dissulfeto ($R-S-S-R$), que impacta no comportamento e nas propriedades do cabelo o que pode ser observado na Figura 2.

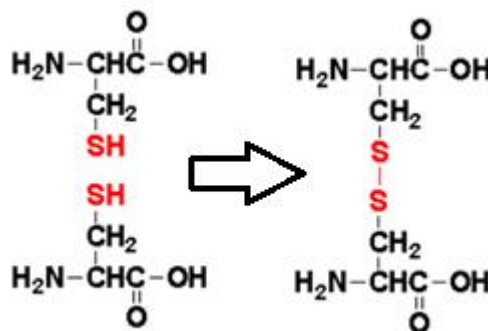


Figura 2_-_Formação de ponte dissulfeto entre dois aminoácidos cisteína. Fonte: Adaptado de DELFINI, 2011.

Outras ligações que conferem a forma capilar são as ligações de hidrogênio e salinas que também ocorrem dentro da queratina.

“As ligações de hidrogênio são abundantes no cabelo e compreendem aproximadamente 35% de sua força e 50% de sua elasticidade” (OBUKOWHO, 2012).

A ligação de Hidrogênio é controlada eletricamente, portanto é fraca e flexível (ver figura 3 na pág. 21). Com o aquecimento do cabelo ou com o enxague do mesmo, este tipo de ligação se parte. Todavia, podem ser reconstruídas com a queda de temperatura do cabelo ou no segundo caso, com a sua secagem (OBUKOWHO, 2012).

A energia transferida ao cabelo ao aquece-lo com o uso de uma chapinha ou secador já é a necessária para quebrar este tipo de ligação. Portanto, através do aquecimento, pode-se moldar a fibra como se bem entende, enrolando-o ou alisando-o sem tratamento químico. Mas este é apenas um alisamento temporário de algumas horas (OBUKOWHO, 2012).

Algumas literaturas descrevem que as ligações peptídicas possuem para a conformação do cabelo. Estas ligações são provenientes de ligações iônicas entre a cadeia lateral de dois aminoácidos, podendo ser quebradas e reformadas com a variação do pH do cabelo (ver figura 3 na pág. 21). Como a ligações de hidrogênio, a ligação peptídica contribui para sua força e elasticidade (OBUKOWHO, 2012).

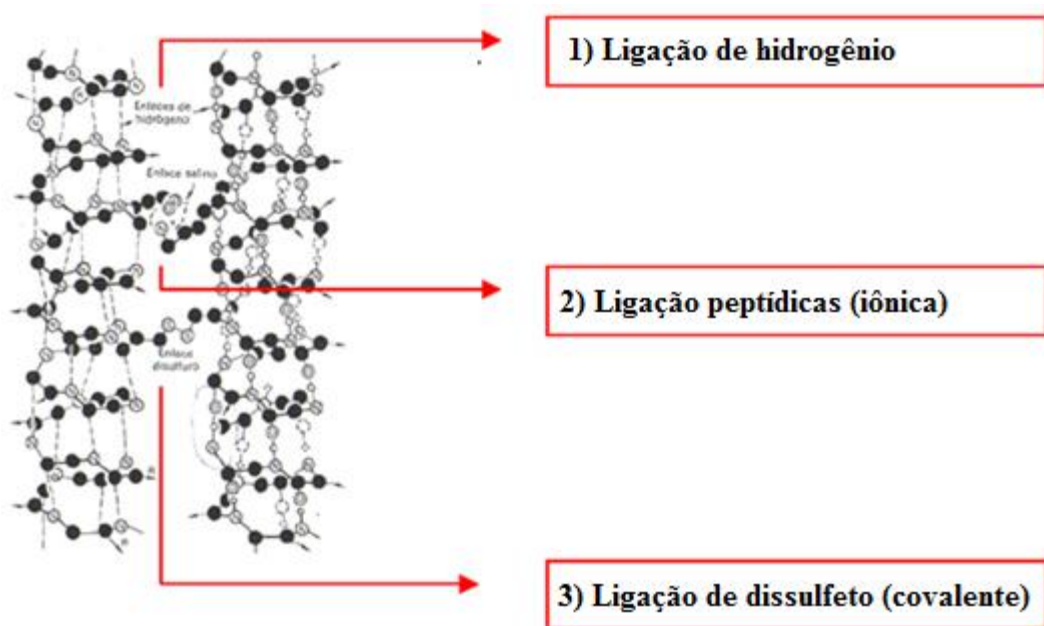


Figura 3_-_Fragmento de queratina exemplificando as principais ligações químicas responsáveis pela conformação da fibra capilar. FONTE: Adaptado de WILKINSON, 1990.

As pontes de dissulfeto são encontradas em maior abundância do que as demais. Não podem ser quebradas pelo calor ou pela água e conferem dureza e resistência abrasiva, além de manter as cadeias de aminoácidos juntas. Sua quebra ou formação pode ser ocasionada com produtos químicos redutores ou oxidantes que permitem que o cabelo seja permanentemente modificado como é o caso dos produtos de alisamento a base de Tioglicolato de Amônio, Guanidina e Hidróxidos Alcalinos.

3 TIPOS DE CABELO

A maioria dos estudos bibliográficos classifica o cabelo humano em três diferentes grupos étnicos: Cabelos Africanos, Asiáticos ou Europeus. Porém, há outros fatores a se considerar para se ter uma classificação mais completa, levando em conta mais do que a etnia e a forma. A complexidade biológica humana derivada da diferenciação populacional e da miscigenação étnica contribuiu para a grande variedade de cabelos que nos rodeiam no dia-a-dia (METTRIE, et al; 2007).

Ao analisar os três grandes grupos étnicos verifica-se que dentro delas, existe outras classificações. As mais comuns são: cabelos lisos disciplinados, ondulados, volumosos, cacheados, muito cacheados e crespos. Este tipo de descrição global é subjetivo ao observador (METTRIE, et al; 2007).

Com o objetivo de estabelecer uma classificação mais concreta para os diferentes tipos de cabelo que leve em conta a biodiversidade humana, De La Mettrie e seus colaboradores realizaram um grande estudo em 2007. Foram analisadas 1442 mechas coletadas por voluntários, dentre eles 72% mulheres e 28% homens que não utilizaram nenhum tipo de relaxamento ou coloração no cabelo em um período de 9 meses em grandes cidades de 18 diferentes países. Os parâmetros de medida tomados foram o diâmetro de curvatura, o índice de curvatura (razão entre a menor e a maior curvatura em uma mecha esticada), o número de torções e de ondulações (METTRIE, et al; 2007).

Após a análise e um estudo estatístico, foi possível classificar o cabelo humano em 8 diferentes tipos ao invés dos 3 tradicionais (ver figura 4, pág. 23). Esta classificação é mais precisa e engloba a enorme gama da variabilidade de cabelos.

O Brasil possui todos estes 8 tipos de cabelo em toda sua extensão. Possui a maior biodiversidade capilar encontrada no mundo tornando-o um terreno fértil para a pesquisa de novos ativos alisantes capilares (METTRIE, et al; 2007).



Figura 4_-_Classificação dos cabelos em 8 diferentes tipos de acordo com a biodiversidade humana. FONTE: (METTRIE, et al; 2007).

Este estudo serve de guia para algumas das principais empresas do ramo, como a L'Oréal, a fim de direcionar seus produtos a um tipo de cabelo, ou melhor, público alvo. Outras empresas refinaram estas classificações adicionando classificações intermediárias entre estes 8 tipos de cabelo. No mercado, pode ser encontrado produtos em que seu rótulo está especificado o tipo de cabelo ao qual ele se destina (um exemplo é a empresa Salon Line, que utiliza letras a, b e c entre as numerações, como pode ser visto na figura 5).



Figura 5_-_Low Poo da empresa Salon Line. No rótulo esta apresentado uma tabela onde explica e exemplifica o tipo do cabelo ao qual o seu produto se destina. FONTE: CASANOSTRACOSMETICOS.

4 MERCADO

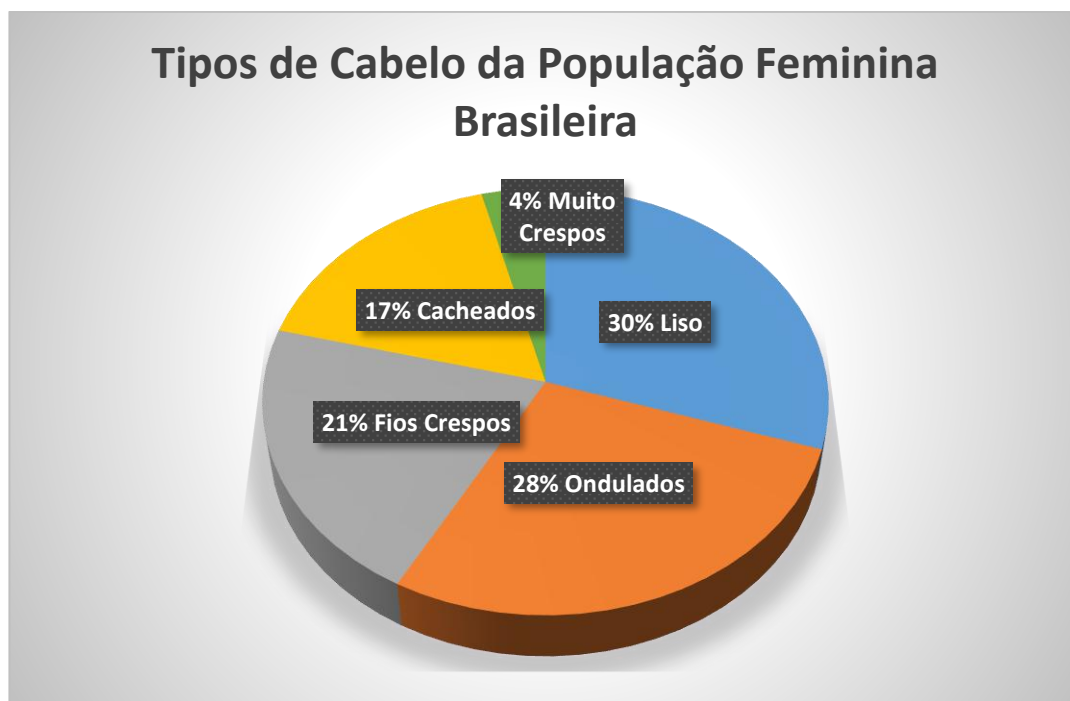
O Brasil possui uma grande biodiversidade capilar. A miscigenação da população derivada de períodos distantes da história brasileira resultou em cabelos que ao serem enquadrados em uma classificação étnica como Latina, Europeia ou Asiática se tornam pouco representativo, sendo, portanto, um desafio para as empresas do setor de alisamento abranger esta variabilidade. Por outro lado, uma vez compreendido o cabelo brasileiro, será menos desafiador aprender sobre os tipos de cabelo com etnia bem definida.

Segundo estudo apresentado pela empresa L'Oréal mostra que 2 a cada 5 mulheres que possuem o cabelo cacheado, realizaram algum tipo de alisamento (INSTITUTO BELEZA NATURAL). Esta pesquisa vai ao encontro do elevado faturamento do mercado de alisamento brasileiro que, segundo o bando de dado Euromonitor, representa um terço do total arrecadado globalmente.

Um estudo realizado pela Instituto Beleza Natura, em parceria com a UNB (Universidade de Brasília) apurou os tipos de cabelo da população feminina brasileira (Gráfico 1 pág. 25). O estudo revelou que 30% da população feminina brasileira possui cabelos lisos enquanto que 28% possuem cabelos ondulados, 21% fios crespos, 17% cacheados e 4% muito crespos. Logo, 70% das mulheres brasileiras possuem cabelos de um tipo que não o liso (INSTITUTO BELEZA NATURAL).

Uma vez que 50,62% da população brasileira é composta de mulheres, temos que 70% destas, possuem cabelo não liso. Logo, aproximadamente 72 milhões de mulheres são o público alvo para este mercado. Em vista disso, existe um potencial elevado no mercado de alisamento de cabelo, já que é uma minoria, a princípio, não recorrerá a este recurso.

Gráfico 1_- _O gráfico reúne os dados coletados na pesquisa realizada pelo Instituto Beleza Natural em parceria com a UNB. Nele pode-se observar que 70% das mulheres brasileiras possuem cabelos de um tipo que não o liso. Logo, existe um extenso mercado consumidor para os produtos capilares alisantes ou disciplinadores de cachos. FONTE: Instituto Beleza Natural.



Por outro lado, vale ressaltar que atualmente, existe uma movimentação do mercado para valorizar o cacheado leve das mulheres e que com o tratamento dos dados coletados pela pesquisa do Instituto Beleza Natural, podemos perceber que 30% da população feminina possui cabelo liso. Portanto, existe uma gama de produtos para cativar este mercado que é composto de aproximadamente 32 milhões de brasileiras (IBGE).

Este objetivo pode ser atingido através do alisamento de cachos mais fechados para fios ondulados ou pelo processo inverso, tornar os cabelos lisos ondulados, utilizando os mesmos produtos de alisamento com a diferença de utilizar os bigoudis ou “rolinhos” para encachiar os cabelos em vez de utilizar a chapinha para alisa-los.

Atualmente no Brasil, a empresa que é a líder do mercado de alisamentos capilares é a Embelleze com um pouco mais de 30% de *market share* (Tabela 1, pág. 26). Suas marcas Hair Life e Amacihair utilizam o Tioglicolato de Amônio e Guanidina respectivamente, sendo voltados para os públicos de classe D e C.

A segunda empresa dominante do mercado é o Grupo L'Oréal com 24%. Em 2014 ela absorveu o grupo Niely do Brasil Industrial LTDA e absorveu suas marcas. Atualmente conta com as marcas Permanente Afro e Lysacolor. Na L'Oréal também se destaca a Guanidina da Matrix Relaxima e a marca X-Tenso, que utilizam Guanidina e Tioglicolato de Amônio como ativos de alisamento.

As empresas IMS Comércio e Industria Ltda, Nazca Cosméticos Indústria Comércio Ltda, Amend Cosméticos Indústria e comércio Ltda e SNC Indústria de Cosméticos Ltda são empresas que juntas possuem 13% do mercado estando bem atrás dos gigantes Embelleze e L'Oréal (Banco de Dados Eutomonitor©).

Tabela 1_-A tabela indica quais as principais empresas no mercado de alisamento e seu posicionamento no mercado. Fonte: Banco de Dados Eutomonitor©.

Principais Industrias de Alisamentos em 2014			
Companhias	Market Share (%)	Marcas Vendidas	Market Share das Marcas (%)
Embelleze	32,3	Hair Life	15
		AmaciHair	13,3
L'Oréal groupe	24	Permanente Afro	13,2
		Lysacolor	6,9
IMS Comércio e Industria Ltda	5,3	Alisa e Tinge	2,3
		Alisa e trata	1,4
Nazca Cosméticos Indústria Comércio Ltda	3,4	Origem Now	3,4
Amend Cosméticos Indústria e comércio Ltda	3	Gold Black	2,5
SNC Indústria de Cosméticos Ltda	1,2	Suave Hair	1,2
Niely do Brasil Industrial LTDA	-	Permanente Afro	-
		Lysacolor	-
		Lysacream	-
		Permanente Afro	-
Outros	30,8	-	-
Total	100		

5 LEGISLAÇÃO

“Cosméticos, Produtos de Higiene e Perfumes são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado. ” (Segundo a resolução RDC nº 79 da ANVISA, 2000).

A resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000 classifica os produtos cosméticos e os enquadra em 4 categorias e quanto ao seu grau de risco.

As quatro categorias são:

- Produto de Higiene,
- Cosmético,
- Perfume,
- Produto de Uso Infantil.

A classificação quanto o risco do produto é:

- Produtos de grau 1: produtos com risco mínimo.
- Produtos de grau 2: produtos com risco potencial

Alisantes capilares são considerados cosméticos e são sempre classificados com Grau 2, pois envolve um grande risco para o consumidor. Os produtos possuem pH extremo e muitos deles, odor forte e liberam gases quando aquecidos. Por isso, podem causar danos ao couro cabeludo, irritação aos olhos e tosse.

“Os produtos de grau de risco 2 são produtos com indicações específicas, cujas características exigem comprovação de segurança e/ou eficácia, bem como informações e cuidados quanto ao modo e restrições de uso” (LEONARDI, 2008).

6 HISTÓRICO DAS TÉCNICAS DE ALISAMENTO

Muitas descobertas tecnológicas e científicas foram feitas por acaso. Com o alisamento de cabelo não foi diferente. Garrett Morgan, um alfaiate Afro-Americano e reparador de máquinas de costura estava procurando uma maneira de polir as agulhas da máquina para melhorar a eficiência da confecção dos tecidos. Acidentalmente derramou um pouco do líquido que desenvolveu em uma roupa feita de pele de animal e mais tarde, verificou que as fibras estavam mais lisas. Intrigado, ele testou no cachorro de seu vizinho e então, em seu próprio cabelo crespo confirmando o resultado. Assim, ele criou uma solução que alisava o cabelo (OBUKOWHO, 2012).

Ele aprimorou sua fórmula e a transformou em um gel. Montou sua empresa *G. A. Morgan Refining Company* em 1913 onde começou a comercialização do novo creme aperfeiçoador de cabelos - *G. A. Morgan Hair Refining Cream*.

Algumas fontes marcam este acidente como o surgimento dos relaxantes capilares alcalinos e a revolução no mercado de cabelos Afro enquanto outras, preferem considerar a década de 1930.

Em 1930, com o chamado “Cabelizador”, um equipamento semelhante a prancha ou “chapinha” utilizada hoje em dia, porém, mais rudimentar. Consistia de uma haste de metal levada à brasa ou ao fogão e então, levada aos fios para alinhá-los. Tratava-se de um alisamento térmico, sem produtos químicos. Na década seguinte surgiu o pente quente – semelhante ao Cabelizador, porém em formato de pente (REVISTA CABELOS, Guia de Alisamento 2015).

A década de 1950 foi um marco para a indústria de alisamentos. Devido às grandes demandas dos produtos especializados no alisamento capilar, os empresários norte-americanos começaram a reconhecer a lucratividade deste mercado até então, de nicho.

Não demorou muito para o surgimento de empresas especializadas em produtos para o povo afro-americano. Em 1954, um ex-vendedor que batia porta-em-porta, George E. Johnson, fundou a Johnson Products Company comprada em 2004 pela Procter & Gamble (P&G). E em 1957 outra grande empresa da época, Submmmit Labs, começou a comercializar os primeiros alisantes a base de Hidróxido de Sódio. Sua formulação continha Hidróxido de Sódio como princípio ativo, água, vaselina, óleo mineral e emulsificantes, uma formulação simples, porém eficaz (OBUKOWHO, 2012).

Na década de 1970, no auge da era Hippie com atrizes como Janes Jopin assumindo seus cabelos naturais apresentou uma queda no mercado. Porém, mesmo assim, a empresa Relaxer lançou o “Lye Relaxer”, um alisamento com Hidróxido de potássio, que embora alisasse, danificava muito o cabelo por causa de sua alta alcalinidade, causando até alopecia. Por este motivo, hoje em dia, este princípio ativo de alisamento não é nem mais produzido (REVISTA CABELOS, 2015).

Os Consumidores começaram a notar evidências de quebra e afinamento do cabelo devido à descamagem das proteínas por causa da alcalinidade do Hidróxido de Sódio e de Potássio. O que levou as empresas a voltarem seus recursos para a elucidação do porquê desta agressividade e da produção de princípio ativos de alisamento menos agressivos, mas com um potencial alisante igual ou maior.

Foi constatado que aqueles relaxantes estavam sobrecarregando o cabelo diminuindo sua força, irritando o escalpo e era difícil retirá-lo da fibra, fazendo com que continuassem a reagir mesmo depois do fim da aplicação. A estabilidade das emulsões também era um problema. Com o tempo, suas fases estavam separando, o que significava que a parte alcalina solúvel em água estava migrando para a fase aquosa. Isto causava alisamentos não uniformes e diminuía a vida útil do produto (OBUKOWHO, 2012).

Após o levantamento destas questões, a Johnson Products e Revlon responderam de forma diferente, visando cada um destes problemas. Do ponto de vista do mercado, aqueles que queriam um produto menos agressivo que alisava um pouco menos, preferiam os relaxantes da Revlon, enquanto os que gostariam de um alisamento mais forte e não ligavam para a agressividade, compravam os produtos da Johnson. (OBUKOWHO, 2012)

O primeiro alisamento sem Hidróxido de Sódio foi produzido pela Johnson. O substituto foi o Hidróxido de lítio. O Hidróxido Sódio é mais agressivo ao escalpo, enquanto que o Lítio possui uma reatividade mais lenta e, portanto, são menos agressivos. A Revlon, por outro lado, trabalhou na reologia e estabilidade de seus produtos. Desenvolveu um relaxante capilar que era mais estável em altas temperaturas e irritava menos o escalpo (REVISTA CABELOS, 2015).

Em 1978 a empresa Carson Products Company patenteou um produto cujo princípio ativo não é tão agressivo quanto os hidróxidos até então existentes no mercado.

A sua patente defendia um produto de alisamento com base em 2 componentes. O primeiro é um creme que possui Hidróxido de Cálcio que misturado com o segundo componente, um líquido ativador que possui Carbonato de Guanidina como princípio ativo alcalino gera Hidróxido de Guanidina, um poderoso composto alisante que possui curto tempo de vida. Por isso a necessidade de reagir os substratos para produzi-lo antes do alisamento. Este produto é considerado menos irritante para o escalpo mais carecia de propriedades condicionantes (OBUKOWHO, 2012).

Com o decorrer das décadas, as empresas foram melhorando as formulas e com polímeros e agentes condicionantes ao cabelo, diminuíram também a irritação ao couro cabeludo.

O Tioglicolato de Amônio e os bigoudis (espécies de cilindros nos quais se enrola o cabelo) surgiram na década de 1980. O seu objetivo a princípio era de encaracolar o cabelo liso das mulheres devido a mudança da moda para cabelo volumoso. A principal diferença é que com os bigoudis, o cabelo recebe a aplicação do produto de alisamento e então é enrolado nos mesmos enquanto que para alisar, o cabelo é esticado durante a aplicação. Outro processo que surgiu foi a touca de gesso que consistia na mistura de Tioglicolato de Amônio com farinha de trigo para dar liga ao produto. O nome relaxamento foi utilizado pela primeira vez nesta década por causa do fabricante Relaxer (REVISTA CABELOS, Guia de Alisamento 2015).

Em 1985 Avlon Industries Inc., introduziu um sistema de relaxante específico para couro cabeludo sensível. Utilizou o Hidróxido de Sódio e o Hidróxido de Guanidina. Porém, acrescentaram na rotina do alisamento uma etapa anterior ao alisamento em si que visava à proteção do escalpo contra a agressividade destes produtos. Esta etapa consistia na aplicação de um produto oleoso nas imediações da raiz capilar (OBUKOWHO, 2012).

Porém ainda não estava resolvido o problema da hidratação. O cabelo se tornava mais fino e com pontas secas não importava o qual tipo de alisamento. Uns deixavam mais, outros menos danificados, porém o dano existia para todos (OBUKOWHO, 2012).

Como o princípio ativo de alisamento está dentro da fase aquosa do relaxante e o cabelo é permeável para líquidos, eles podem penetrar no cabelo, causando seu inchaço e atingindo o córtex onde causa a quebra das pontes de dissulfeto e a desnaturação das proteínas na fibra.

Durante a década de 1990, o cabeleireiro Santoru Nagata, lançou o alisamento Japonês (também chamado de escova definitiva) que é à base de Tioglicolato de Amônio. O processo consistia de aplicar o princípio ativo de alisamento e passar uma prancha de cerâmica com temperatura elevada (a chapinha) para alisar os fios e tornar os cabelos das consumidoras “Chapado”, extremamente liso. Este processo possui um lado negativo quanto ao dano provocado a fibra capilar devido as altas temperaturas decorrentes da prancha, causando a desnaturação das proteínas da fibra, além de o resultado final da aplicação aparentar artificial. Porém, melhorou a textura, macies e brilho do cabelo (GUIA DE ALISAMENTO 2015).

Na primeira década dos anos 2000, a escova progressiva à base de formol surgiu no subúrbio do Rio de Janeiro, Brasil. O formol deixa o cabelo liso, brilhante, com movimento natural e textura macia e agradável por até três meses, além de ser o único princípio ativo alisante em que se pode colorir ou descolorir a fibra capilar sem ocorrer a chamada “quebra química”, onde os fios se partem e o consumidor perde parte do cabelo, parecendo um milagre comparado aos outros alisamentos (OBUKOWHO, 2012).

Muito produtos foram lançados no mercado utilizando o Formol como ativo de alisamento. Porém, foi proibido nos EUA pela FDA (**F**ood and **D**rug **A**DMINISTRATION) em 2009. No Brasil, a ANVISA (**A**gência **N**acional de **V**igilância **S**anitária) seguiu a FDA e proibiu qualquer produto contendo formol com concentração acima de 0,2%. Seu uso pode causar sérios danos a vida do consumidor (OBUKOWHO, 2012).

Quimicamente o formaldeído trabalha como um agente redutor que quando aplicado ao cabelo e sob aquecimento, torna as fibras lisas. Este processo não é seguro porque não tem uma etapa oxidativa para interromper a redução do formaldeído ou para removê-lo do cabelo, sem contar que pode ser absorvido pela pele ou inalado, quando em estado de vapor, acumulando no fígado e causando sérios danos à saúde.

Devido a proibição do formol pela ANVISA em 2009, muitos produtos tiveram que deixar de ser comercializados. Porém, o maior consumo de produtos de alisamento provém do chamado “mercado negro de alisantes”. Muitas empresas que alegam que seus produtos alisam, hidratam, reduzem os cachos e o volume do cabelo são livres de formol, mas na realidade não o são (FANTÁSTICO 2013).

Alguns fabricantes adicionam formol em suas formulações e não informam no rótulo ou então, adicionam substâncias que aquecidas pela chapinha ou pelo secador liberam o formol, como é o caso do Ácido glioxílico (FANTÁSTICO 2013).

Em uma edição em 2011, o programa de televisão Brasileira da rede Globo de Televisão, Fantástico, realizou uma denúncia sobre tais produtos capilares. Ele encomendou uma pesquisa em laboratórios da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro) para verificar se alguns produtos comercializados no mercado brasileiro realmente não possuíam formol (FANTÁSTICO 2013).

Foram verificadas as marcas: Duetto, GK Hair, Inoar, Ky Charme, Lola Cosmetics e Santini. A pesquisa mostrou que os produtos quando aquecidos liberam formol a níveis superiores ao permitido pela ANVISA.

Com a proibição do formol, o mercado teve que investir em outras substâncias que fossem capazes de provocar alisamento nos cabelos. É o caso dos produtos novos de “alisamento light”, dos redutores de volume, realinhamento térmico e escovas definitivas (FANTÁSTICO 2013).

Por se tratar de um programa de televisão, esta reportagem foi tendenciosa, dando a entender que a maioria dos produtos que alisam o cabelo possuem formol, o que não é verdade. Apesar do tendenciosíssimos da reportagem ela gerou uma onda de protestos e campanhas por parte da ANVISA que denunciam os males do formol com o intuito de conscientizar a população e alertar para este “mercado negro” de alisantes capilares (FANTÁSTICO 2013).

Atualmente um novo processo conhecido como BKT (Brazilian Keratin Treatment) ficou conhecido pelos consumidores. A técnica relativamente nova, incorpora calor com um creme à base de tiol, mais especificamente o Ácido Tioglicólico para alisar ou reduzir volume e ondulações. Este tipo de alisamento só é indicado para cabelos do tipo I ao V, seus efeitos levam até 2 meses e meio para sair do cabelo, demora 90 minutos a mais na rotina de aplicação e custa um terço do que a Escova Japonesa (OBUKOWHO, 2012).

O principal ponto diferencial entre o BKT e os outros alisamentos a base de Tioglicolato de Amônio e os hidróxidos é a aplicação de calor sem um oxidante. Muitos produtos do BKT utilizam Carbopol e/ou Ácido Glioxílico. Ao aquece-los com a prancha,

é liberado formaldeído. Esta é a principal preocupação da FDA e para a ANVISA que os proibiu em 2014 (OBUKOWHO, 2012).

Todavia, hoje em dia existem estudos que questionam o quanto estes princípios ativos de alisamento realmente liberam formol e se, de fato, o formol liberado é suficiente para causar mal à saúde dos consumidores. Já tendo produtos no mercado que possuem Ácido glioxílico mesmo sendo proibido pela ANVISA.

Durante os anos, a indústria desenvolveu diferentes métodos de alisamento capilar e adotou diversas técnicas de “*styling*” para controlar os cachos típicos dos crespos. Independentemente do método, seja por química, temperatura ou mecânico, o objetivo tem sido melhorar a textura do cabelo para melhorar a flexibilidade, movimento e a consistência da fibra. Atualmente os cientistas tem pesquisado maneiras de alisar o cabelo que seriam menos danosos para o cabelo e para o consumidor do que os processos convencionais.

7 PRINCIPAIS ALISANTES

É muito arriscado para uma grande empresa no ramo de alisamento e relaxamento lançar um produto no mercado cujo mecanismo de alisamento do princípio ativo não esteja completamente elucidado.

Basicamente, em todo processo de transformação da fibra capilar, o agente de alisamento deve penetrar no córtex. Isto só acontece quando a cutícula, a proteção natural da fibra, permite.

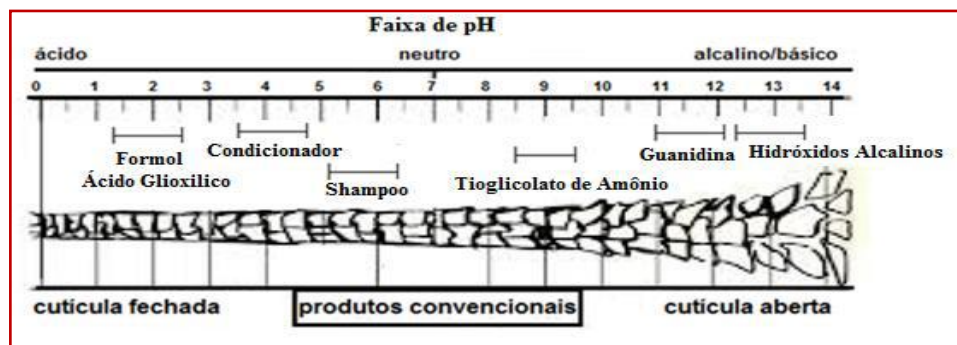


Figura 6_-_Configuração cuticular de acordo com o pH do meio. FONTE: adaptado de BRILHO DE CABELO, 2013.

A cutícula responde a variação do pH (figura 6). A alcalinidade faz com que a cutícula inche e se abra, permitindo a penetração do princípio ativo em questão. Este é o princípio que é utilizado nos processos a seguir (ver figura 7, pág. 35).

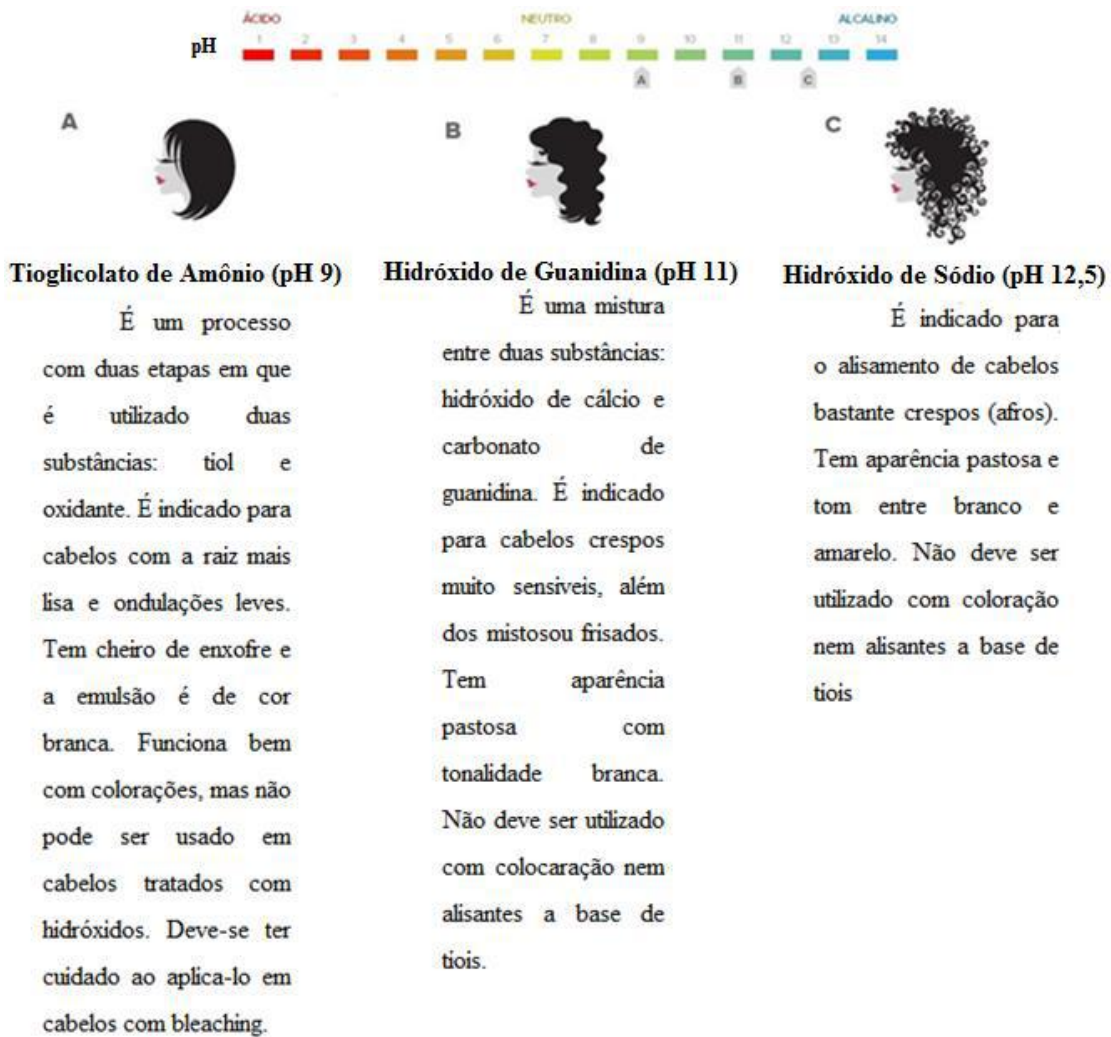


Figura 7_-_Faixa de pH dos principais princípios ativos de alisamento FONTE: Adaptado de HIDRACTHAIR.

7.1 HIDRÓXIDOS METÁLICOS

A Família dos hidróxidos é composta pelo hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, hidróxido de magnésio. Basicamente todos eles reagem da mesma maneira sendo que o hidróxido de sódio e o de lítio são os mais agressivos sendo destinados aos cabelos afro. A grande diferença dos hidróxidos de sódio e do lítio é que ação do hidróxido lítio, por ser menos solúvel em água, é mais lenta, sendo cada vez menos utilizado pelo mercado (DELFINI, 2011).

Devido ao pH extremamente básico dos Hidróxidos, entre 11 e 13, as cutículas da fibra capilar incham ou entumecem causando sua abertura. Assim, o hidróxido é difundido até o córtex, reage com a queratina promovendo a lantionização (detalhado no tópico 7.2. Hidróxido de guanidina). O produto deve ser deixado com um tempo de pausa pré-determinado pelo fabricante para que a reação de quebra ocorra.

7.2 HIDRÓXIDO DE GUANIDINA

Um jargão muito utilizado na indústria de alisamento capilar é o “alisamento a base de guanidina”. Na verdade, o alisamento dos cabelos não se dá pela guanidina em si, mas pelo hidróxido de guanidina. Este composto pode ser formado a partir da reação do carbonato de guanidina com o hidróxido de cálcio. Porém, este composto é muito instável e se degrada rapidamente. Por isso, as reagentes são misturadas antes da aplicação e deixado um tempo de pausa de 5 minutos para que haja a formação do produto. Deve ser aplicado e removido do cabelo em um período pequeno de tempo, em aproximadamente 4 horas (KENRA, LLC, 2004).

Geralmente o carbonato de guanidina é encontrado na forma de um líquido ativador enquanto que o hidróxido de cálcio, está disperso em uma emulsão óleo em água. Esta mistura é extremamente básica, pH aproximadamente 13 e por isso, deve-se ter cuidado ao manipula.

Devido ao pH extremamente básico do Hidróxido de Guanidina, as cutículas da fibra capilar incham e o hidróxido é difundido pelo córtex.

Uma vez lá, ele reage com a dupla hélice da queratina quebrando as pontes de dissulfeto através de uma reação de β -eliminação e formando a lantionina como demonstrada na figura 8.

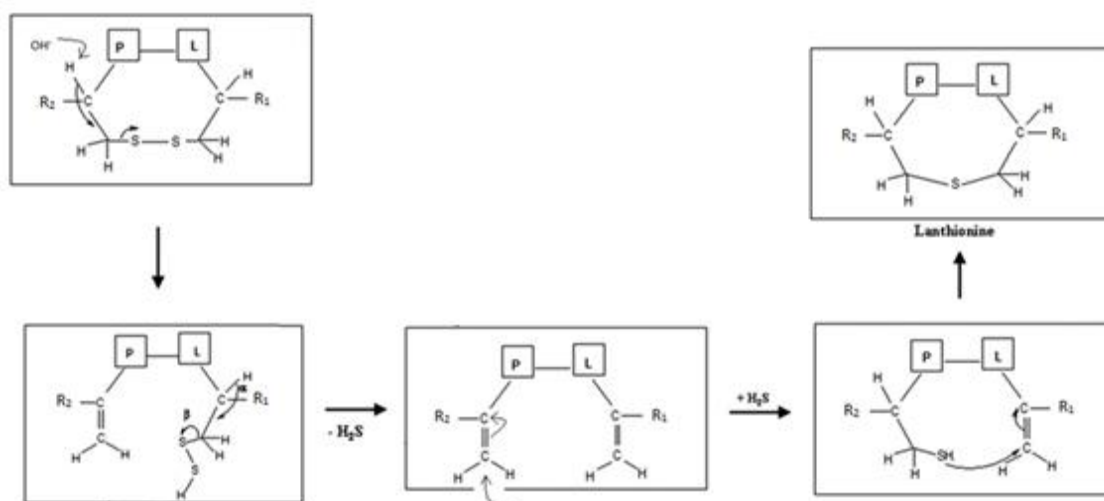


Figura 8_- P e L são o resto da cadeia da Queratina. O Hidróxido ataca o carbono β em relação a ponte de enxofre ocasionando uma eliminação e liberando H₂S. Este, ataca a cadeia e forma a Lantionina liberando um enxofre da cadeia. FONTE: THAKUR, S. S, 2009

Na figura 9 esta demonstrado dois cromatogramas, antes e depois, respectivamente, de um peptídeo ser tratado com um creme à base de guanidina. Pode-se observar que no cromatograma (a) a concentração de pontes de dissulfeto é grande. Depois da aplicação, Cromatograma (b), o pico referente a esta ligação diminuiu quase a metade e ocorre o surgimento de outros picos bem relevantes. Um deles, como esperado, foi a lantionina. Os outros picos são provenientes de subprodutos desta reação, trissulfeto e do tetrassulfeto (THAKUR, S. S, 2009).

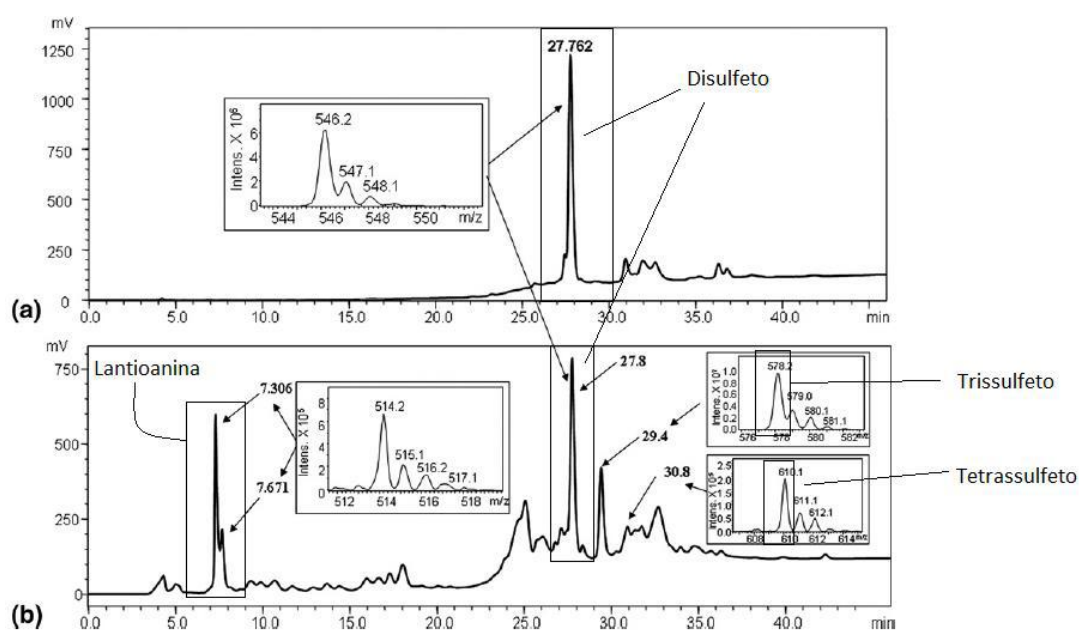


Figura 9_- Cromatograma (a) – Ligações presentes no cabelo antes da aplicação de Hidróxido de Guanidina. Cromatograma (b) – Ligações novas surgem após a aplicação. FONTE: Adaptação de THAKUR 2009.

7.3 TIOGLICOLATO DE AMÔNIO

“Os fios de cabelos são compostos por proteínas de estruturas espiraladas, ligadas por uma ligação dupla de enxofre. Estas ligações são responsáveis pela estrutura do cabelo e podem ser quebradas por algumas reações de redução.” (DELFINI, 2011).

O composto mais utilizado nesta categoria de alisantes é o tioglicolato de amônio. Porém, existem outros como o tioglicolato de monoetanolamina ou de etanolamina e o bissulfito. Existe algumas variações, com o Tioglicolato de aminometilpropanol, tiolactato e o de tiometacrilato, mas possuem um efeito alisante mais fraco.

Estes compostos penetram no córtex por conta de seu pH e lá, eles causam a redução das pontes de enxofre transformando-as em duas cisteínas separadas como mostra a figura 10.

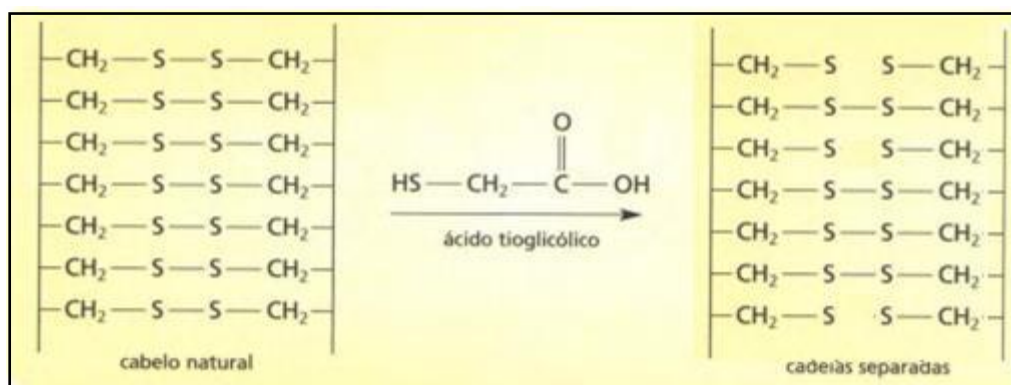


Figura 10_-_Redução das pontes de Dissulfeto. FONTE: Adaptado de SOLVENTE UNIVERSAL.

Para esta redução ocorrer em todo o cabelo, é necessário deixar o composto sobre o cabelo durante o tempo determinado pelo fabricante, que varia entre 20 a 35 minutos, dependendo da sensibilidade de do tipo de cabelo.

Uma vez realizado a redução da ponte, é aplicada uma força mecânica e térmica. No caso de alisamento, é aplicado escova e/ou chapinha. O calor ajuda a tornar a reação definitiva. Já no caso de formação de cacho, utiliza-se os bigoudis ou bóbi (ver figura 11, pág. 39).

“O grau de quebra das ligações dissulfídicas da queratina depende da concentração do agente redutor e da tensão aplicada aos cabelos. Entretanto, independente das condições, pode-se romper cerca de 65-70% das ligações dissulfídicas (...)” (DELFINI, 2011).

Depois da fase da força mecânica, é passado um oxidante para oxidar a cisteína e formar as pontes de dissulfeto novamente. Porém, neste momento a configuração das

pontes está diferente, uma vez que o cabelo foi alinhado em uma configuração tal que as novas pontes formadas irão manter o cabelo na forma escolhida.

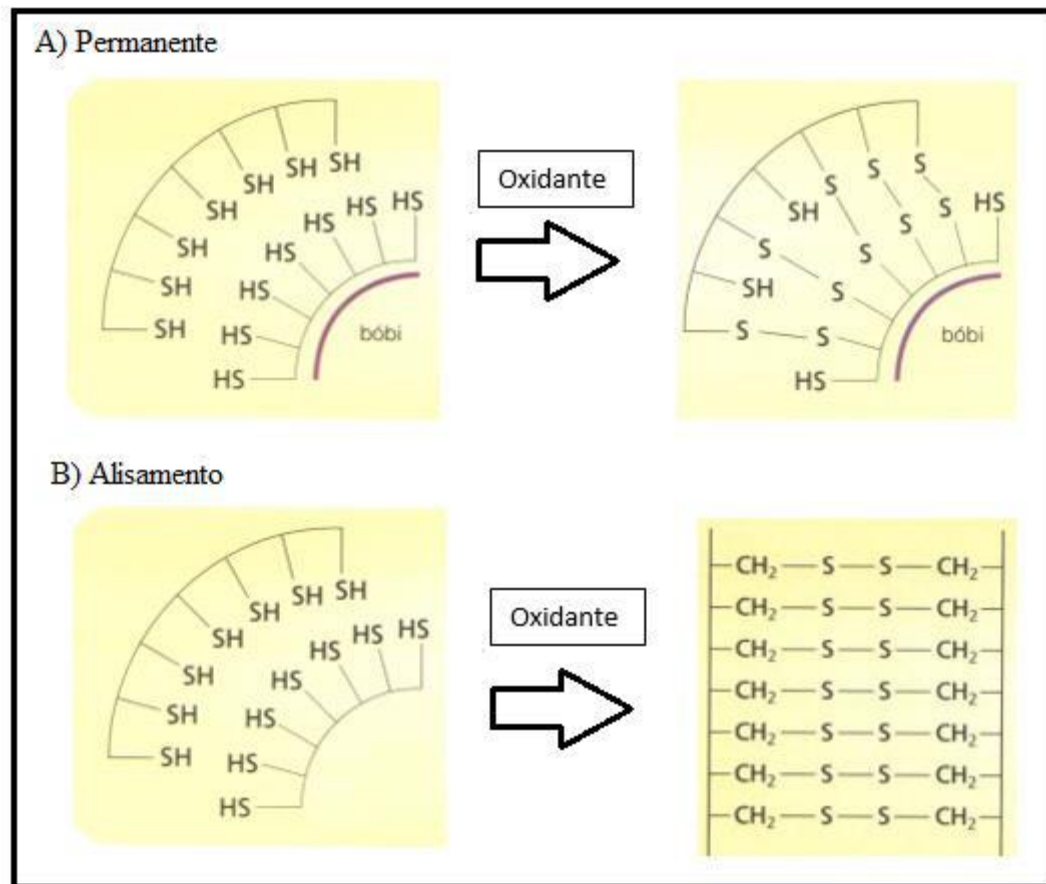


Figura 11_-_Mecanismo de Ação dos Ativos Alisantes Redoxi. FONTE: Adaptado de SOLVENTE UNIVERSAL

7.4 FORMOL

Uma das 25 substancias mais abundantes do mundo é o formaldeído. Também conhecido como formol ou ainda, segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), metanal. É um gás incolor e inflamável, sendo muito reativo à temperatura ambiente e de baixo custo (ALVES, 2012).

Na década de 1940, o formol era utilizado para o tratamento de pele ou feltros de animais antes de serem comercializados, onde já era utilizado a ação de calor para melhorar o alinhamento e o brilho dos fios (PANNONIA LIMITED, 1943).

Era utilizado soluções com grande concentração do princípio ativo - 20 a 40%. Mais já era observado que soluções com porcentagens menores como de 1% já fazia grande diferença no tratamento da fibra. Também era recomendado que fosse aplicado uma substância hidrofóbica como ceras ou substâncias oleosas nas partes mais próximas da raiz do cabelo animal para evitar o contato do mesmo com o produto (PANNONIA LIMITED, 1943).

Já em 1941, Calva teorizou uma explicação para o fenômeno de alisamento e condicionamento dos pelos de animais. Segundo publicado em sua patente US 2,240,388, a fibra queratinosa era ativada por um componente ácido contido na formulação deixando alguns aminoácidos disponíveis para uma possível reação com o formol e então, aplicado calor com uma espécie de chapinha da época. Onde a quantidade de calor aplicada é inversamente proporcional a concentração utilizada de formaldeído – Quanto mais formaldeído, menos calor é necessário aplicar para se obter um mesmo resultado (CALVA, 1941).

Em 1945, Calva aprimorou sua explicação na patente US 2,390,073. Ele assume que entre dois filamentos de queratina, além das ligações de dissulfeto realizadas por duas cisteínas próximas, existem ligações entre ácido glutâmico e a lisina bem como ligações entre o ácido aspártico e a arginina.

Uma vez reagido os fios com uma solução básica ou ácida, é originado grupos amino da lisina e da arginina e aparentemente grupos imino da cadeia principal disponíveis para uma futura reação com o formol como pode ser visto na figura 11 (CALVA, 1945).

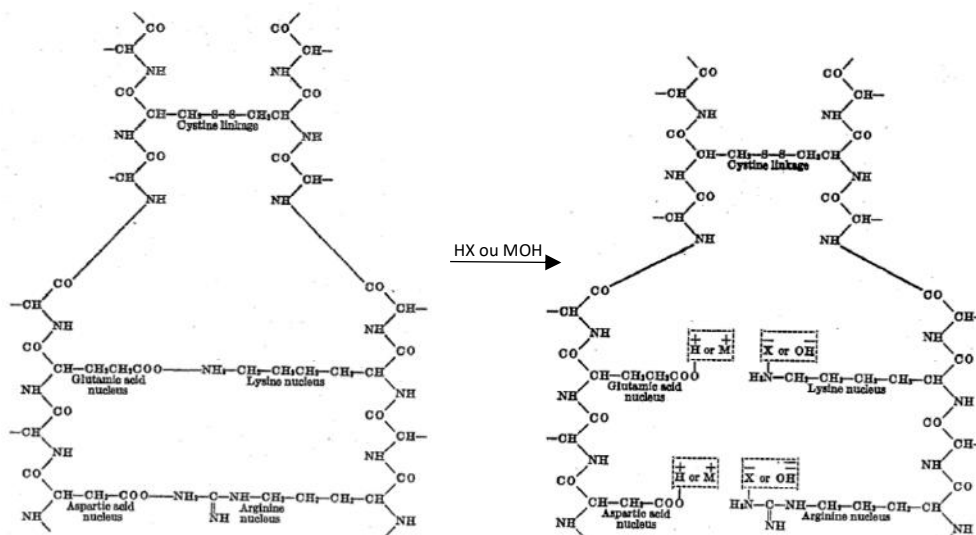


Figura 11 - Segundo a teoria de Jose B. Calva, entre as reações que conferem a conformação do cabelo, as principais ligações entre dois filamentos de queratina que reagem com o formal no alisamento capilar são: As ligações entre o ácido glutâmico a lisina e as entre o ácido aspártico e a arginina. FONTE: CALVA, 1945.

Assim, o grupo da lisina resultante, bem como o da arginina está livre para uma possível reação com o formaldeído (Figura 12). Os núcleos restantes, tanto da lisina como da arginina são insolúveis e relativamente inertes a outras mudanças. (CALVA, 1945).

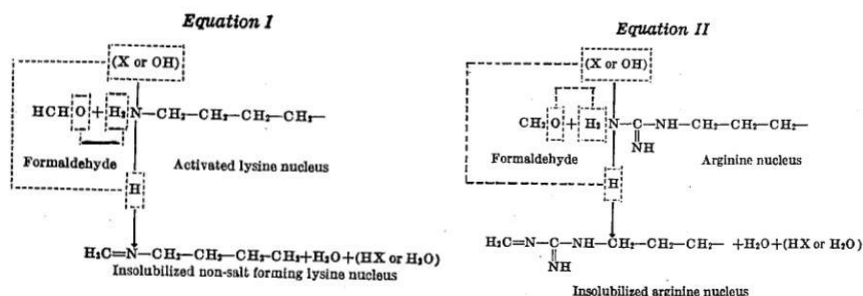


Figura 12 - Possível reação que ocorre no alisamento capilar a base de Formol. FONTE: CALVA, 1945

Após quase 55 anos da teoria de Jose B. Calva, para o alisamento a base de formol com uso de calor, o formol começou a ser utilizado com alisante para cabelos humanos.

Especula-se na literatura que o alisamento a base de formol em cabelo humano foi inventado por um agente funerário brasileiro. Ele descobriu um método onde ao aquecer o cabelo após o tratamento com o produto em questão, se tornam lisas e resistente à água por até 3 meses (MANELI, 2014).

Uma das vias que o formol pode seguir ao ser inalado é ser absorvido nos tratos respiratório e gastrointestinal (a penetração por via dérmica é usualmente baixa) devido a sua alta solubilidade em água e ser metabolizado em formiato (figura 13). Por ser um metabolito intermediário comum no organismo, o excesso de formiato pode ser excretado na urina, principalmente na forma de ácido fórmico, pode ser incorporado a outras moléculas ou ainda oxidado a dióxido de carbono e exalado (ALVES, 2012).

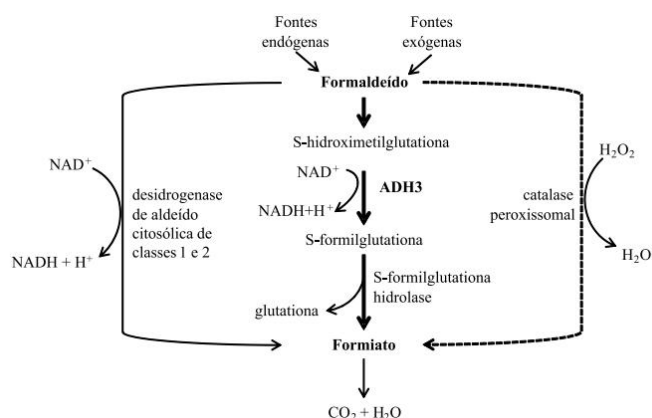


Figura 13_-_ Metabolização do formol em gás carbônico e água. FONTE: ALVES, 2012.

Porém, este é o mecanismo de defesa natural do organismo para não deixar moléculas de formol livre no organismo. No caso da inalação em grande excesso, como ocorre ao consumidor e o profissional que aplica produtos alisantes com alto teor de formol – o formaldeído não metabolizado pode reagir com iminas primárias e secundárias, tióis (formando reversivamente tiazolidina-4-carboxilato ao reagir com a cisteína), hidroxilas e amidas formando derivados de metilol (radical, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot$) ou, ainda, reagir com o DNA (**ácido desoxirribonucleico**) e o RNA (**ácido ribonucleico**) podendo assim causar diversos tipos de câncer em seres humanos, sobretudo associados ao aparelho respiratório (Tabela 2, pág. 29) (ALVES, 2012).

A toxicologia do formol ainda não é bem elucidado. Porém, segundo o artigo de Alves de 2012, é possível que a toxidade se manifesta quando o formaldeído satura a ADH3 (formaldeído desidrogenase), principal enzima responsável por sua oxidação e, portanto, pela proteção natural do organismo.

Tabela 2_-_O uso indevido do formol ocasiona diversos riscos à saúde, podendo ocasionar até mesmo morte. FONTE: ANVISA, Alisantes e Formol, o que você precisa saber.

Concentração de formaldeído (ppm)	Efeitos na saúde
< 0,05	Não observados
0,05 – 1,5	Efeitos neurofisiológicos
0,05 – 1,0	Limite do odor
0,01 – 2,0	Irritação dos olhos
0,10 – 25	Irritação das vias respiratórias superiores
5 – 30	Irritação das vias respiratórias e efeitos nos pulmões
50 – 100	Edemas pulmonares, inflamações, pneumonia
> 100	Coma, morte

“Esclarecemos ainda que o formol, quando utilizado em produtos capilares, tem a ÚNICA função de conservar o produto, evitando a proliferação de microrganismos, podendo estar presente até a concentração máxima de 0,2%. Nessa concentração, esta substância somente apresenta ação conservante, não podendo de maneira alguma exercer ação alisante, que seria ilegal, pois não está prevista na legislação. Esta ação alisante deve ser exercida por outra substância presente na formulação. ” (CARTA DA ANVISA, em ANEXO).

O Formol é um composto que alisa o cabelo e o deixa com uma aparência significativamente superior do que qualquer outro princípio ativo encontrado no mercado atualmente. Com ele, o cabelo além de ficar alisado, ganha brilho, movimento e maciez, tudo o que os consumidores almejam. É compatível com qualquer outra química e possui efeito não definitivo.

Consequentemente, o interesse em alisamento produtos alternativos mais seguros e ambientalmente amigáveis tem crescido recentemente, e algumas patentes e pedidos de patentes sobre formulações isentas de formaldeído foram registradas. Alguns deles afirmam alfa-hidroxiácidos ou alfa-cetoácidos como componentes de alisamento. Em particular, o ácido glicólico tem recebido grande atenção, e já está em uso em várias formulações comerciais para o alisamento (BOGA, 2014).

Na literatura não está disponível um mecanismo de reação para compostos ácidos como o formol e o ácido glicólico. Porém, existem notáveis diferenças entre os métodos de alisamento básico e ácido.

O alisamento básico, em sua essência, é reagido substâncias de forte caráter básico como o hidróxido de guanidina e hidróxido de sódio, com a ponte de dissulfeto presente na queratina. Utiliza um longo tempo de pausa, não é empregado a chapinha e deixa a fibra sensibilizada e fraca. O alisamento é considerado um tratamento permanente em que o cabelo não volta ao seu formato original com o passar do tempo e não é recomendado

o uso em cabelos recentemente tratados com outro tipo de alisamento, devido a fragilidade da fibra capilar (BOGA, 2014).

Por outro lado, o alisamento a base de formol ou ácido glioxílico (ambos possuem um grupo carbonil) requer um menor tempo de pausa, exige um pré-tratamento mais rápido, confere ao cabelo maior brilho e maciez, é compatível com os outros produtos de alisamento e a rotina de aplicação sempre utiliza a chapinha. (BOGA, 2014)

Estas notáveis diferenças sugerem que a reação que muda a conformação do cabelo não deve ocorrer no mesmo sítio ativo para ambos alisamentos.

Como o alisamento a base de grupos carbonil utilizam a chapinha e que o tratamento não possui a mesma performance sem ela, é de se assumir que esta etapa seja importante para a reação de alisamento destes produtos (BOGA, 2014).

Segundo os artigos de Menefee de 1965 e o de Martuscelli de 2006 um aquecimento com a chapinha na temperatura de 200°C já é o suficiente para quebrar as pontes de dissulfeto. Logo, levanta-se a pergunta: Será que o calor pode causar a quebra das pontes de dissulfeto e então ocorrer a reação do grupo tiol com o grupo carbonil dos ativos de alisamento ácido como o formol e o Ácido Glioxílico? (BOGA, 2014).

Por isso, Boga e seus colaboradores, em 2014, realizaram um estudo que investigou uma possível reação que ocorreria na queratina com compostos que possuem grupos carbonil em condições controladas, onde foi considerado sempre temperaturas que a chapinha comercializada atinge.

O primeiro passo foi em descobrir possíveis reações reversíveis que podem ocorrer entre grupos carbonil pertencentes nos ativos de alisamento ácido como o Formaldeído e ácido glioxílico e sítios nucleofílos sobre a cadeia lateral de aminoácidos que pertencem à queratina. Para este fim, foi utilizado N-acetyl-L-cisteína e N-alfa-acetil-L-lisina como compostos modelo (Figura 14). O teste demonstrou que o grupo imino é facilmente formado com a reação dos substratos escolhidos com aldeídos muito electrofílicos tais como formaldeído e ácido glioxílico (BOGA, 2014).

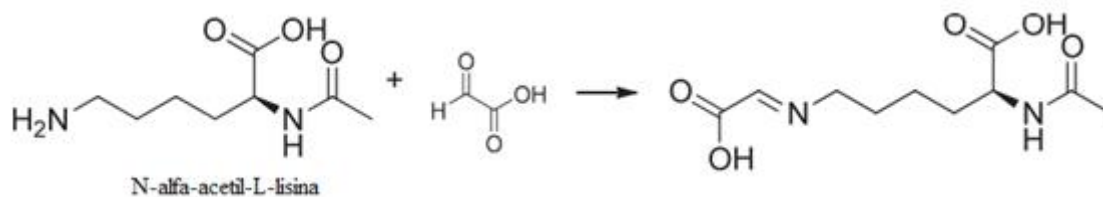


Figura 14_-_ Reação entre N- α -acetil-L-lisina e o Ácido Glioxílico, originando iminas no meio em questão – supostamente dentro da fibra do cabelo, após a chapinha (sem presença de água).

Boga utilizou as espectroscopias Raman e Infravermelho (IR) para investigar mais a fundo as iminas formadas. Os estudos indicaram que o alisamento com Ácido glioxílico faz com que ocorra alguns rearranjos na distribuição da estrutura secundária e algumas alterações conformacionais nas pontes de dissulfeto.

Apesar de não ser um mecanismo conclusivo, Boga obteve resultados que vão ao encontro da explicação teorizada por de Calva em 1941. Provavelmente o mecanismo de ação é mais complexo do que a formação de iminas e rearranjo conformacional nas pontes de dissulfeto. Porém, possivelmente este passo tem grande importância neste tipo de alisamento.

8 EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA DE ALISAMENTO

8.1 GUANIDINA

8.1.1 COSMETICIDADE

8.1.2 USO DE POLIQUATERNIO

Em 1978 a empresa americana Carson Products Company patenteou o Alisamento a base de hidróxido de guanidina. Desde então, algumas mudanças ocorreram nesta tecnologia de alisamento sempre visando aperfeiçoamento do resultado da aplicação nos parâmetros liso e cosmetividade do cabelo ou então irritação do escalpo.

Para atingir estes objetivos de melhoria, em 1983 a empresa Johnson Products publicou a patente de número US 4,390,033 onde adiciona em uma formulação clássica do alisante a base de hidróxido de guanidina um agente gelificante modificado a base de propileno que confere uma maior estabilidade ao seu creme de alisamento do que os até então comercializados.

É difundido na literatura que os gelificantes conferem a textura ao produto apresentando um efeito semelhante aos espessantes, só que formando géis (*Food Ingredients Brasil*, 2013). Todavia, como esta formulação possui alta carga oleosa, o gelificante tem provavelmente um papel de espessante, conferindo viscosidade ao produto. Desta forma, aumentando sua estabilidade.

Outra estratégia adotada pela patente foi através de um polímero capaz de conferir um condicionamento ao cabelo que começa na hora da aplicação e perdura após o mesmo. O polímero da família dos Poliquaternios, (polímero catiônico nitrogenado, cujo monômero é apresentado na figura 15, pág.33) foi adotado pela Johnson Products, para intensificar a sensação de liso e cuidado deixado pelo produto de alisamento (JOHNSON PRODUCTS CO., INC., 1983).

“Esses polímeros se depositam sobre a superfície do cabelo e agem para reduzir o atrito no ato de pentear, proporcionando efeito emoliente, transmitindo brilho e reduzindo a carga estática entre os fios de cabelo, evitando assim o aspecto “armado” dos penteados. ” (VALCINIR BEDIN, 2011).

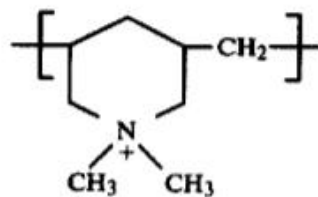


Figura 15_- Monômero da família de polímeros Poliquaternio (polímero catiônico nitrogenado). Esta família de polímeros é acrescentado nas formulações da tecnologia de alisamento a base de hidróxido de guanidina afim de conferir cosmetividade a fibra capilar. FONTE: JOHNSON PRODUCTS CO., INC., 1983.

Em 1991 a Johnson publicou uma nova patente indicando ser necessária uma concentração inferior do agente cosméticos catiônico para atingir o mesmo resultado anteriormente descrito, bastando adicionar o poliquaternio no ativador ao invés de no creme de alisamento (JOHNSON PRODUCTS CO., INC. 1991). Enquanto que 3 anos depois, em 1994, a mesma empresa registrou outra patente a respeito de um kit de alisamento a base de guanidina em que tanto o ativador, quanto o creme de alisamento possuíam polímeros da família dos poliquaternios (JOHNSON PRODUCTS CO., INC., 1994).

Outras empresas seguiram este exemplo e começaram a desenvolver produtos com esta família de polímeros. Um exemplo é a patente da Luster Products, Inc de 1994 que associa sinergicamente um poliquaternio com o creme de alisamento a base de guanidina, o cloreto de polimetacrilamidopropiltrimonio (PATEL, MANILAL M, 1994).

Outro exemplo é a patente da Avlon Industries, Inc publicada em 1997, de número US 5,639,449 que utiliza entre 2 a 3% em peso dos polímeros: Betz polymer 1195, Polycare 133 e Merquat 100 para melhorar a cosmetividade do cabelo. Ela ainda acrescenta que o alisamento a Base de Guanidina incha a fibra capilar, o que aumenta sua superfície de contato e ajuda na interação destes polímeros.

Como se pode notar, derivados da família do Poliquaternio são muito utilizados nos cremes de alisamento, sendo muito estudados e utilizados até hoje. Esta família confere melhorias ao cabelo - facilidade ao pentear, aumento de brilho, uma sensação sedosa, macia e mais suavidade tátil, uma configuração mais manejável sendo uma boa opção para trazer melhorias ao cabelo após uma aplicação agressiva como o alisamento a base de guanidina.

8.1.3 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE GUANIDINA

Em 1985 a Johnson Products adotou uma nova estratégia para melhorar o alisamento a base de Guanidina. O seu foco foi a otimização da reação que origina o hidróxido de guanidina.

As patentes US 4,304,244, US 4,324,263 descrevem um produto com um sal solúvel de guanidina (preferencialmente o carbonato de guanidina) reagindo com outro de um hidróxido inorgânico (preferencialmente o hidróxido de cálcio) em água deixando guanidina livre em solução para reagir no ambiente básico para se tornar hidróxido de guanidina. Porém, nesta reação, um subproduto insolúvel é formado, o carbonato de cálcio.

Ao aplicar a mistura do ativador com o creme de alisamento no cabelo, o carbonato de cálcio interage eletrostaticamente com a cutícula capilar, sendo de difícil remoção, o que confere ao cabelo um aspecto áspero ruim para o sensorial do consumidor, toque áspero e com pouco brilho (JOHNSON PRODUCTS CO., INC. 1985).

Portanto, se este subproduto fosse impedido de se formar, em teoria, o consumidor iria ter um cabelo com um toque mais brilhoso e sedoso.

Foi então que em 1985 a Johnson achou que teria dado um passo na direção de resolver este problema. Na patente de número US 4,524,787 ela disserta sobre um ativador a base de guanidina water-free. Segundo ela, o ativador é composto de dois ingredientes: guanidina e propileno glicol.

A guanidina é cuidadosamente tratada para que fosse retirado qualquer resíduo de água. Então, é solubilizada em propileno glicol, fazendo um ativador sem água.

Caso exista algum resquício de água livre, a guanidina poderia se hidrolisar e se degradar em ureia e amônia o que é um problema. Segundo a patente a amônia se difunde facilmente pela cutícula podendo agir nas pontes dissulfeto e originando uma quebra excessiva das mesmas, tornando o cabelo danificado, sem brilho e quebradiço. (JOHNSON PRODUCTS CO., INC. 1985).

Desta forma, tendo o hidróxido de guanidina totalmente livre e dissolvida apenas em propileno glicol, se colocada em um meio reacional básico, pode-se desenvolver um

creme de alisamento livre de hidróxido de cálcio (JOHNSON PRODUCTS CO., INC. 1985).

A patente também descreve que ao comparar este novo modo de alisamento “*water-free*” com os produtos já no mercado, é apresentado um alisamento inferior. Porém, é superior quando comparado a aspectos sensoriais e visuais como o toque e brilho devido, provavelmente, à diminuição do subproduto inorgânico residual na fibra, Carbonato de Cálcio.

Já em 2004, a empresa L’Oréal volta com a ideia de um de um ativador anidro do sistema de alisamento a base de hidróxido de guanidina - “*water free*” (sem água). Porém, adiciona tanto ao ativador quanto ao creme de alisamento um quelante (L’OREAL PARIS, 2004).

É utilizado um agente gelificante, VERSAGEL (25,00% em peso), disperso em óleo mineral (38,50% em peso) Oleth-5 (1,00%), o hidróxido de cálcio (35,00%) e dióxido de titânio (0,50%). Por sua vez, o hidróxido de cálcio pode possuir alguma quantidade de água, devido sua natureza higroscopia. Então, é sugerido ou deixa-lo em um dessecante para retirá-la ou utilizar o óxido de cálcio (L’OREAL PARIS, 2004).

Para entender o porquê da adição do quelante enfatizado na patente L’OREAL PARIS, 2004, temos que olhar a patente lançada em 2003 da própria L’Oréal de número US 6,562,327 B1. Nela, é explicado que na formulação dos produtos de alisamento a base de hidróxido de guanidina, a água e o solvente adicionados no processo cumprindo a função de veículos no qual ocorrerá a reação com o hidróxido de cálcio com o carbonato de guanidina. Porém, é importante realçar que o hidróxido de cálcio é insolúvel em água e nos solventes adicionados em questão. Por este motivo, a reação depende da superfície de contato dos aglomerados deste hidróxido (L’OREAL S.A., 2003).

Foi então que decidiu, adicionar um agente quelante na fabricação do ativador. Uma vez no meio reacional, em pH alto – por volta de 12 – ele atua sequestrando o cálcio e favorecendo a cinética da reação e deixando o Hidróxido disponível para a reação com o carbonato de guanidina ao ser misturado com o creme, sem originar o carbonato de cálcio como subproduto (L’OREAL S.A., 2003).

8.1.4 ADIÇÃO DE PRODUTOS COSMÉTICOS NA ROTINA DE ALISAMENTO

A Soft Sheen Products, Inc. percebeu que se o consumidor tivesse que optar entre um produto agressivo que alisasse muito o cabelo e outro que alisasse menos, mas trazendo melhor cosmetividade a fibra, os consumidores ainda optavam por passar produtos alisantes mais agressivos e melhorar a cosmetividade através de shampoos ou condicionadores aplicados após a rotina de alisamento. Diante desta oportunidade, a Soft Sheen Products, Inc desenvolveu um novo produto cosmético para ser aplicado após o alisamento otimizado para as condições após aplicação (SOFT SHEEN PRODUCTS, INC., 1986).

Na literatura encontra-se que o pH residual da fibra após o enxague feito para retirar o produto alisante é entorno de 9 e 11, e que uma aplicação de um produto que diminua de forma brusca ou gradual o pH da fibra deve ser essencial para melhorar o condicionamento. A Soft Sheen descobriu que este fato não é totalmente verídico. Mesmo ao aplicar um shampoo ácido ou um pouco mais básico o toque não melhora satisfatoriamente, continuando áspero (SOFT SHEEN PRODUCTS, INC., 1986).

Este fato culminou na criação de um novo produto, o pré-shampoo. Em 1986 a Soft Sheen Products relata que neste pH básico, o cabelo está particularmente sensível a certos polímeros catiônicos e proteínas hidrolisadas de animais (SOFT SHEEN PRODUCTS, INC. 1986).

O Pré-shampoo (Tabela 3, pág. 37) deve ser aplicado logo após o enxague do produto de alisamento e antes do shampoo cosmético já passado pelo consumidor. Isto possibilita que os polímeros etanaminium,N,N,N—trimetil- Z-[(Z-metil-1-oxo-2-propenil)oxy]-metil Sulfato, homopolymer e uma proteína animal de preferência com peso molecular entre 4000 a 5000 exemplificada pela patente pela Lexein X350, hajam diminuindo a porosidade da fibra, conferindo maior elasticidade, densidade e movimento ao cabelo (SOFT SHEEN PRODUCTS, INC., 1986).

Esta abordagem seguida pela Soft Sheen não visou a retirada do carbonato de cálcio residual na fibra capilar após a aplicação do creme de alisamento a base de hidróxido de guanidina com a Johnson Products abordou. Ela focou na melhoria da própria fibra, onde apostou que está por si só, seria a solução para o toque áspero e brilho fosco deixado pela tecnologia.

Tabela 3_-_Composição do pré-shampoo proposto pela patente US 4,602,648 da Soft Sheen Products a fim de melhorar a porosidade e condicionamento do cabelo após o alisamento capilar. Este é um exemplo do acréscimo de um produto a rotina de alisamento a fim de minimizar os danos provocados a fibra capilar após o alisamento. FONTE: SOFT SHEEN PRODUCTS, INC., 1886

Ingredient	For- mula 3
Methyl p-hydroxybenzoate	0.25
N—(2-Hydroxyethyl)-N—Acetyl Ethanolamine	1.00
HCL (Conc.)	2.00
Polyethylene Glycol (60) Lanolin	1.00
Ethanaminium,N,N,N—Trimethyl- 2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-, Methyl Sulfate, Homopolymer	3.00
Panthenol	0.50
Imidazolidinyl Urea	0.50
Aloe Vera	1.00
LEXEIN X350	7.50
N—(3-chloroallyl)	0.25
Hexaminium Chloride	
Hydroxyethyl cellulose	0.75
N,N',N'—tris(2-Hydroxyethyl)- N—tallow-1,3-diaminopropane	4.00
3-[(3-cocamidopropyl) dimethylammonio]2- hydroxypropane sulfonate	4.00
Dehyquart A	—
Maprofix NH	—
Arquad 2HT-75	—
Monamid 716	—
H ₂ O	bal- ance

Esta patente da Soft Sheen Products é um exemplo de produtos que acrescentam componentes extras a rotina de alisamento capilar com a intenção de trazer cosmetividade após as reações alcalinas que mexem na estrutura interna da fibra capilar a fim de modificar sua estrutura.

8.1.5 ESTABILIDADE DE EMULSÃO

Outra grande preocupação das empresas cosméticas é a estabilização de emulsões. Uma emulsão é composta por dois líquidos imiscíveis que através de substâncias como espessante e surfactantes se tornam miscíveis durante um período de tempo. Um exemplo é a patente lançada em 1994 de número US 5,304,370 defendida pela Revlon Consumer Products, cuja proposta é utilizar octilfenoxetanol como surfactante não iônico, muito hidrofílico, para fazer com que a emulsão, que possui o Hidróxido de Sódio como composto ativo, fique mais estável com o tempo (REVLON 1994).

O problema do hidróxido de cálcio em formulações cosméticas é o fato dele não ser solúvel em água, tendo de ser disperso no meio. Seus grãos prejudicam a conformação da micela favorecendo sua coalescência. Em outras palavras, por ser uma partícula no meio de duas micelas, ela impele um distúrbio no delicado equilíbrio das “paredes micelares” que tende a move-las em um sentido onde duas micelas se toquem, podendo fazer com que as mesmas se juntem e se transformem em uma grande micela. Com o tempo, esta grande micela já é suficientemente grande para ocasionar a separação das fases imiscíveis.

Em 2000 a empresa Croda, fornecedora de matéria prima para a indústria cosmética, apresenta na patente de número US 6,117,915, uma nova composição emulsificante para produtos de alisamento de alto índice graxo, de pelo menos 40% em massa, como é o caso da guanidina e do hidróxido de sódio (CRODA, 2000).

A fase graxa não é muito diferente das usuais. Porém, deve conter 15% de uma mistura de mono e diester fosfatos de álcoois graxos alcoxilados ou monoalcoxilados com 16 a 18 átomos de carbono 90:10% ou 10:90% m/m (CRODA, 2000).

Estes álcoois servem como agentes espessantes do produto, auxiliando a formação de micelas em uma emulsão ou microemulsão, além de reduzir os danos na cutícula decorrente de uma boa deposição da parte oleosa, o que confere uma redução do dano ao cabelo e diminuição da irritação no escalpo pela alta basicidade do produto (CRODA, 2000).

8.2 TIOGLICOLATO DE AMÔNIO

8.2.1 COSMETICIDADE

Como no alisamento a base de hidróxido de guanidina, muitos produtos tentaram melhorar a performance em relação a cosmetividade do alisamento a base de tioglicolato de amônio.

Algumas patentes como a US 4,770,873 da Redken tentaram melhorar a cosmetividade da solução oxidante, onde o peróxido de hidrogênio se encontra.

No estágio de restabelecer as pontes de dissulfeto, o cabelo pode aumentar sua porosidade, já que não volta ao mesmo formato que antes além de que alguns aminoácidos podem ser deteriorados no processo. Por isso, algumas patentes utilizam alquilamonios quaternários para melhorar a maciez e melhorar o frizz. Mais estes benefícios são apenas temporários e perdidos após uma lavagem com shampoo (LESZEK J., 1988).

Assim, a recomendação da Redken nesta patente é utilizar de 1 a 2% de um polímero que tenha peso molecular alto, entre 5.000 a 100.000 e que apresenta a fórmula molecular similar à da figura 16. (LESZEK J., 1988)

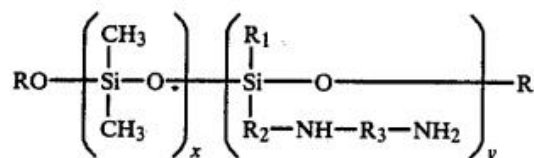


Figura 16_- Polímero/silicone defendido pela patente US 4,770,873 da Redken em 1988. Na molécula, R representa um hidrogênio ou trimetilsilil; R1 é uma metila; R2 alquilenos de 1 a 6 átomos, R3 alquilenos de 1 a 3 carbonos enquanto que x e y devem ser pelo menos um 4 e um 2 respectivamente. FONTE: LESZEK J., 1988.

Por outro lado, outras patentes tentaram melhorar o condicionamento do cabelo acrescentando N-aquil lactatos na própria formulação que contém o tioglicolato de amônio (GAF, 1987).

O lactato promove um efeito condicionante ao cabelo e ajuda em um alisamento onde não é utilizado o uso de calor. O melhor resultado foi obtido com o n-dodecil-pirrolidone na concentração de 0,75 a 1,25% m/m (Figura 17, pág. 54). (GAF, 1987)

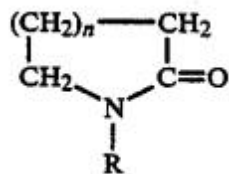


Figura 17_-_Molécula de n-dodecil-pirrolidone. Segundo a patente US 4,793,994 A, este é a melhor lactona para ser utilizada para melhorar a cosmetividade do produto cosmético a base de Tioglicolato de Amônio e seus derivados. Na figura, R é um alquil contendo de 8 a 22 carbonos. FONTE: GAF, 1987.

O n-dodecil-pirrolidone pode ser adicionado tanto no oxidante como no creme de alisamento contendo o tioglicolato de amônio. Esta lactona consegue mascarar o odor forte do tioglicolato de amônia, lubrificar melhor o cabelo, deixando-o com um maior brilho e definindo melhor o alisamento ou o cacheado (se foi utilizado bobies) além de melhorar na difusão do composto de alisamento na cutícula (GAF, 1987).

8.2.2 ODOR

O ácido tioglicólico e seus derivados, como o tioglicolato de amônio, são compostos já bem conhecidos e a muito utilizados nos alisantes cosméticos. Porém, como devem ser utilizados em grandes concentrações (Frederick H. Burmeister, 1995), um forte odor sulfurado e característico é liberado durante a aplicação do produto de alisamento.

Em 1949 Everett G. McDonough tentou melhorar o odor do ácido Tioglicólico combinando-o com ácido mercaptoacético e ureia (figura 18) (EVERETT G. MCDONOUGH, 1949).

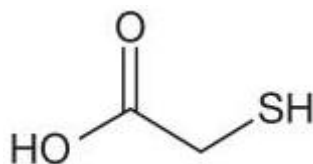


Figura 18_-_Um composto mercapito pode ser expresso por: R – SH onde R é um grupo orgânico, neste caso, R é o ácido acético. Pode ser utilizado para melhorar o odor do Tioglicolato de Amônio

Segundo ele, ao utilizar um componente mercapto, é de se imaginar que o odor irá aumentar, pois está sendo introduzindo mais enxofre no meio. Porém, ao acrescentar um ou mais grupos derivados de ácido como amidas, ésteres e o próprio ácido carboxílico, no derivado de mercapto, o odor em vez de aumentar diminui (EVERETT G. MCDONOUGH, 1949).

Outra tentativa de melhorar o odor foi a adição de 0,5% de óxido de zinco na formulação cosmética contendo 10% de tioglicolato de amônio e 1% de fragrância que contenha um grupo aceto.

Utiliza 10% tioglicolato de amônio incorporado com 0,5% de Óxido de zinco e 0,2 a 1% de fragrância. Porém, não é toda a fragrância que aguenta o pH de uma formulação básica como a dos alisantes a base de tioglicolato (pH em torno de 9,2). A fragrância, que deve possuir um grupo aceto serve para diminuir o odor durante o armazenamento e aplicação (QUEST INTERNATIONAL B, 2001).

Segundo a patente US 6,231,846 B1, publicada em 2001, o óxido de zinco é um dos principais componentes da formulação. Muito do enxofre que seria liberado pelo produto é adsorvido na superfície do óxido e fica retido sendo impedido de ser disperso no ambiente. Por isso, a fragrância consegue se sobrepor as moléculas de enxofre liberadas dando a sensação que o odor foi reduzido.

Até hoje as empresas tentam solucionar o problema do odor liberado pelos produtos de alisamento a base de tioglicolato de amônio. Estudos relacionados ao controle do odor tem sido largamente abordado. Já tendo sido adotado diferentes tipos de fragrâncias ou compostos que sequestram o enxofre.

8.2.3 PRATICIDADE

Uma das procuras dos consumidores sempre foi a praticidade dos produtos que consomem. Para suprir esta necessidade, a indústria cosmética começou a produzir produtos que realizam mais de uma ação durante a aplicação. Um bom exemplo deste fato é a patente US 3,654,936 da Wella.

Nela é defendido um produto de alisamento a base de tioglicolato de amônio capaz de não só alisar, mais é possível também, colorir a fibra capilar (WELLA AG., 1972).

O produto funciona em 2 passos. Primeiro é aplicado o creme de alisamento contendo aproximadamente 10% de tioglicolato de amônio e 35% de ureia (pH do creme 9,6) que é deixado no cabelo para agir durante 5 minutos e então o cabelo é penteado para retirar o excesso de creme e ajudar com alguma ação mecânica para esticar os fios. (WELLA AG., 1972).

Neste ponto, o consumidor pode escolher. Se quiser apenas um alisamento normal, é aplicado um produto contendo 2% peróxido de hidrogênio para neutralizar o cabelo e reestabelecer as pontes de hidrogênio na forma escolhida. Caso contrário, o peróxido de hidrogênio deve ser aplicado em uma segunda formulação contendo pigmentos. A composição se encontra na tabela 4 abaixo. (WELLA AG., 1972).

9.0 g cetylstearyl alcohol
0.5 g lanolin
1.0 g sodium lauryl sulfate
8.0 g pinacol
8.0 g ethyl alcohol
12.0 g urea
0.5 g perfume oil
0.05 g "Acilanbraun R," extra high concentration (Bayer Company, Color Index No. 14,805)
61.0 g water

Tabela 4_- Produto referente a patente US 3,654,936 da Wella onde deve ser aplicado ao cabelo logo a seguir ao tempo de pausa do creme alisante a base de tioglicolato de sódio para colorir o cabelo - Neste caso o cabelo ficou vermelho-amarronzado. FONTE: WELLA AG., 1972.

8.2.4 ASSOCIAÇÃO COM OUTROS COMPONENTES

Durante a pesquisa bibliográfica foi encontrado algumas patentes que utilizam o Tioglicolato de Amônio associado a outras substâncias com poder alisante. A patente US 6,058,943 publicada em 2000 pela Pamela Davis-Harris, por exemplo, utiliza uma mistura de hidróxido de sódio com tioglicolato de amônio para alisar qualquer tipo de cabelo, variando apenas a proporção destes compostos de acordo com a “descendência do tipo de cabelo” do consumidor – Africano, oriente médio, espanhol ou indiana, europeu ou oriental (a concentração varia de 0,5 a 1,85%. Bem inferior a produtos que utilizam somente Hidróxido de Sódio, que pode variar de 2 a 4%).

Primeiro, é aplicado o hidróxido de sódio em um tempo variável para cada cabelo, mas suficiente para quebrar poucas pontes de dissulfeto. A seguir, o cabelo é enxaguado e antes de aplicar qualquer outro produto que neutralize o pH do cabelo, é aplicado o tioglicolato de amônio. O cabelo é então enxaguado e aplicado o neutralizante, que no caso, é utilizado Borato de Sódio (DAVIS, 2000).

Já a patente US 3,910,289 publicada em 1975 pela empresa Wella AG. associa o Tioglicolato com 2 a 4% de sais derivados do Ácido Ascórbico ou do Ácido Glioxílico.

Curiosamente, a patente alega que “Esses sais por eles mesmos não tem efeito alisante ou efeito ativador no agente de alisamento” Hoje em dia é sabido que o Ácido

glioxílico é um poderoso agente que confere um bom alisamento, semelhante ao do formol (WELLA AG., 1975).

Neste processo, não é utilizado chapinha ou qualquer forma externa de calor para auxiliar o alisamento. Em vez disso, é adicionado o neutralizante ao creme contendo o produto de alisamento. A temperatura da mistura é exotérmica chegando a 58,5°C depois de aplicada ao cabelo (WELLA AG., 1975).

Analisando esta patente, podemos levantar um questionamento: tioglicolato de amônio pode ser utilizado juntamente com o ácido glioxílico para atingir um excelente resultado?

Por outro lado, é válido ressaltar a legislação vigente, uma vez que segundo a ANVISA, o tioglicolato de amônio só pode ser utilizado em meio alcalino,

Não foi encontrado informações na literatura em relação a faixa de pH de atuação para estas duas substâncias. Porém, foi encontrado outra onde o tioglicolato de amônio é utilizado com pH ácido.

A patente de número US 4,963,349 da Redken, publicada em 1990, adicionou junto ao Tioglicolato de Amônio, derivados de 1,3 alquidol em pH comum com o ponto isoelétrico do cabelo, entre 3 e 5. Os compostos com melhor resultado foram o 2-etil-1,3-hexanodiol ou o 1,3-butanodiol.

Estes compostos alcoólicos não possuem influência no alisamento sozinhos. Mais ao serem misturados com o tioglicolato de amônio, o resultado do alisamento é melhor, apresentando um melhor alisamento e sem dano para o cabelo ou couro cabeludo, devido ao pH da formula, ser próximo ao pH do cabelo (REDKEN,1990).

Tendo em vista esta patente da Redken, pode-se assumir que o tioglicolato de amônio é capaz de suportar um pH mais ácido. Portanto, talvez um produto de alisamento contendo tanto o ácido glioxílico quanto o tioglicolato de amônio seja uma opção a ser analisada pela indústria.

8.3 HIDRÓXIDO DE SÓDIO

8.3.1 COSMETICIDADE E SEGURANÇA NA APLICAÇÃO

Com a sofisticação dos métodos de alisamento, o preço dos mesmos tende a subir e com o Brasil em meio a uma crise financeira, muitos produtos são inventados pelos próprios consumidores com o fim de realizar um alisamento em casa com ingredientes baratos e de fácil acesso (CRUZ, 2008).

A patente de Ricardo Cruz Moreira, PI 0,603,297-4A exemplifica este fato. Segundo ele, um alisante a base de hidróxido de sódio pode ser feita em casa misturando, segundo o modo de fabricação abordado na patente, utilizando os simples ingredientes: Farinha de trigo, amido doce e azedo, água, sabão de coco e glicerina e hidróxido de sódio.

Este tipo de alisamento caseiro é perigoso, ainda mais se tratando de um produto a base de hidróxido de sódio que é mais agressivo para o cabelo e o couro cabeludo do que para os demais produtos alcalinos (devido ao seu alto pH). Por isso, similar a tecnologia do hidróxido de guanidina, existe uma busca pelas empresas para melhorar a segurança e cosmetividade do produto, trazendo um condicionamento melhor para a fibra e diminuir sua agressividade (ANVISA).

Muitas empresas recomendam que ao aplicar este tipo de produto, o cabelo não tenha sido lavado posteriormente para que o sérum excretado naturalmente pelo couro cabeludo traga uma proteção extra na hora da aplicação. Outra medida que foi encontrada é a aplicação de um produto hidrofóbico como ceras ou outros compostos graxos (JOHNSON PRODUCTS CO, 1980).

Quanto a cosmetividade, os mesmos compostos adotados para o hidróxido de guanidina podem ser encontrados nesta outra categoria de produtos. Polímeros quaternários podem ser encontrados em diversas patentes (JOHNSON PRODUCTS CO, 1980).

Uma forma diferente de melhorar o alisamento é considerar componentes que auxiliam na difusão do hidróxido para dentro da cutícula. Uma forma de realizar isso foi encontrada na patente US 4,424,820 da Redken onde combina ao hidróxido de sódio ácidos graxos lactados ou glicolados onde o melhor resultado foi obtido com 0,5 a 1,5% de isostearyl-2-lactato de Sódio (figura 19, pág 59).

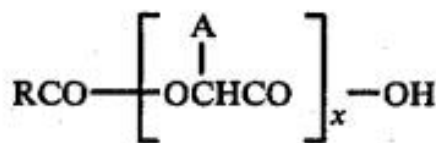


Figura 19_- Na patente US 4,424,820 de 1984 da empresa Redken, ácidos graxos lactados e glicolatos são combinados com Hidróxido de Sódio para melhorar na difusão do hidróxido dentro da fibra. Assim, é possível utilizar uma menor concentração de NaOH para atingir um alisamento igual ou superior. Na Figura, Onde RCO é um radical acil de um ácido graxo tendo de 6 a 22 carbonos. A é um metil ou um hidrogênio enquanto que x pode ser entre 1 a 4. FONTE: REDKEN, 1984.

Ao melhorar a difusão do Hidróxido de Sódio, é possível atingir um mesmo nível de alisamento com menos hidróxido. Portanto, torna o produto menos agressivo para a fibra e ao couro cabeludo, sendo possível utilizar somente 3% ao invés do usual de 4 ou 5% (REDKEN, 1984).

8.4 FORMOL

Não foram encontradas muitas patentes relevantes em relação ao alisamento a base de formol. É possível que após a proibição do princípio ativo como alisante pela FDA e ANVISA as empresas o tenham abandonado em suas pesquisas.

Uma das patentes encontradas foi a US 0,104,928 A1 publicada em 2006. Nela é relatado um gel aquoso contendo principalmente 2,5% de formol e 0,02% de ácido fórmico. Ao aplicar ao cabelo úmido, seca-lo e aplicar a chapinha, o cabelo se mantém alisado de 3 a 6 meses, além de adquirir brilho e maciez invejáveis por outros compostos alisantes (LUCIMAR FURTADO, 2006).

Uma novidade em relação ao alisamento foi encontrada na patente US 2015/0,320,171. Nela é relatado um método inovador de aplicação de um composto com ação alisante. É patenteado uma chapinha conectada a um sistema externo contendo a solução alisante em questão que será aquecida até o ponto de ebulição. Então, seu vapor irá ser guiado até uma saída na parte interna da chapinha. Portanto, enquanto o consumidor aplica a chapinha, o vapor vai se adsorvendo a fibra e assim é realizado o alisamento (DANIEL MOYAL, 2015).

Um grande problema desta invenção é que a patente diz que a solução a ser aquecida é o formaldeído que pode causar graves consequências a saúde se inalado em grandes concentrações.

8.5 ÁCIDO GLIOXILICO

A empresa KAO Corporation registrou a patente de número AU 2015/202,165 A1 onde relata seus testes utilizando uma solução de ácido glicilico em água e sua ação alisante. Segundo ela, este ácido por si só já é responsável por alisar os cabelos com os cachos muito enrolados e consegue manter o alisamento por até cinco lavagens.

Para atingir tal resultado, basta que uma solução tamponada de ácido glicilico em pH 4,5 a 5,5 seja aplicada ao cabelo e então seca com secador de cabelo seguida de aplicação com a chapinha (KAO CORPORATION, 2015).

A empresa L'Oréal em sua patente US 2015/0,305,469 A1, relatou no mesmo período que a empresa KAO o uso do ácido glicilico para o alisamento capilar. Porém, a diferença desta patente é a introdução do composto de alisamento em uma emulsão contendo polímeros condicionantes, entre eles, se destaca o polidimetilsiloxane (L'ORÉAL, 2015).

Entre as patentes de ácido glicilico encontradas, não há muita diferença. Pequenas mudanças como a adição de componentes para melhorar o condicionamento e a duração do alisamento são empregados. A patente da KAO Corporation US 2013/0,118,520 A1 exemplifica este fato, uma vez que aumenta o resultado do alisamento para 6 lavagens adicionando de 1 a 5% de diacetil e acetoina (KAO CORPORATION, 2013).

Uma grande mudança no conceito do Ácido glicilico foi encontrada em uma patente de Sergio A. Engrassi publicada em maio de 2016, US 2015/0,058,683. Nela, é relatado que é atingido um melhor alisamento se o produto a ser aplicado no cabelo do consumidor conter Ácido glicilico e pelo menos dois aminoácidos.

Cada aminoácido deve ser separadamente misturado em uma vasilha com ácido glicilico. Então, as duas partes devem ser adicionadas em uma terceira contendo um composto com ingredientes normais de produtos cosméticos com o acréscimo de mais ácido glicilico. Só então a mistura final deve ser aplicada no cabelo do consumidor, onde deve ser deixado de 15 a 30 minutos e então, aplicado a chapinha a 230°C - a patente não cita uma etapa de enxague entre a aplicação do produto e da chapinha (SERGIO A. ENGRASSI, 2016).

Apesar do Ácido glioxílico ser um composto proibido pela FDA e pela ANVISA, foram encontradas muitas patentes muito recentes (de 2013 a 2016) em relação a este princípio ativo. Então, é de se concluir que existe uma forte movimentação das empresas em relação a este composto.

9 INOVAÇÕES

9.1 ALISAMENTO ENZIMÁTICO

Certamente uma inovação no mercado é a adição de enzimas que interferem no mecanismo de alisamento. É o caso da patente de número US 2010/0,012,142 A1 publicada em 2010 pelo inventor Presti, Richard A.

Nela, é utilizado enzimas proteolíticas como alisamento capilar, mais especificamente a enzima keratinase kerA isolada de *Bacillus licheniformis* PWD-1. Esta enzima possui a habilidade de clivar ligações inter-peptídicas permitindo ao cabelo ser alisado conferindo menos dano a fibra (PRESTI, 2010).

Segundo a patente, o cabelo deve ser pré-tratado com uma solução que irá inchar ligeiramente as fibras dos cabelos e facilitar a difusão das enzimas. Esta solução deve agir sobre as fibras durante 25 minutos sob uma temperatura de 25°C. Dentre os ativos sugeridos para o intumescimento das cutículas estão: mono, di e trietanolamina, amônia e ureia, (concentração de 0,1 a 25%). Para ajudar na difusão, a patente sugere: ácido oleico, etoxidiglicol, laurocapram ou o pentileno glicol.

Após o intumescimento da fibra, aplica-se uma solução de tratamento. Esta deve ser deixada sobre as fibras durante 45 minutos a uma temperatura de 45°C. O principal componente desta solução é a enzima keratinase kerA em concentração entre 0,01 a 10%, cujo pH de máxima atividade é 7,5 e por isso, a solução deve ser tamponada entre o pH 7 e 8 (PRESTI, 2010).

Após o tempo de aplicação, a solução de tratamento deve ser enxaguada para que a digestão das ligações inter-peptídicas cesse. É então aplicada a chapinha e modelado o cabelo da forma de desejo. O cabelo só poderá ser lavado novamente após 24 horas da aplicação.

Algo interessante a se notar na patente é que ela alega que após a chapinha, o cabelo manterá a forma que foi deixada permanentemente, sem voltar a se enrolar. E que a fibra capilar não fica tão danificada e sensibilizada quanto com os tratamentos mais usuais (PRESTI, 2010).

“Foi demonstrado que o cabelo humano tratado com uma combinação da solução de pré-tratamento com posterior aplicação de uma solução de tratamento kerA foi capaz de remover permanentemente 100% dos cachos dos cabelos caucasianos virgens enrolados. (...) O tratamento idêntico também foi

capaz de remover permanentemente cerca de 70% - 95% dos cachos apertados de cabelo afro-americano virgem. ” (RICHARD A. PRESTI, 2010)

A patente US 2010/0,012,142 A1 é uma grande inovação no mercado de alisamento que até então não via muitas mudanças. A patente ainda sugere que a enzima kerA e outras proteases podem ser combinadas com os outros ativos de alisamento mais usuais como os hidróxidos de sódio, lítio e potássio, a guanidina e o tioglicolato.

Em 2012 a Wsgb Laboratórios Ltda. Publicou a patente de número WO 2012/135,930 A1 que descreve um alisamento utilizando enzimas em combinação com o tioglicolato de amônio. Nesta, é apresentado um KIT cosmético composto de seis produtos: Shampoo anti-resíduo, creme de transformação, gel com enzima, neutralizador, condicionador e fluido finalizador.

O kit apresenta ainda dois produtos que são os responsáveis pela mudança conformacional das fibras capilares, o creme de transformação e o gel enzimático onde devem ser misturados em uma proporção de 2:1 para gerar um creme ativo alisante. Os demais componentes do kit acrescentam agentes limpantes e/ou cosméticos para melhorar o sensorial das fibras (WSGB LABORATÓRIOS LTDA, 2012).

Segundo a patente, o diferencial do creme de transformação está em sua composição. Possui alguns ativadores enzimáticos, tais quais: hidróxido de cálcio e sulfito de sódio em concentração entre 0,05 a 8% em peso além de tioglicolato de amônio ou trietanolamina em concentração entre 0,01 a 10% em peso como agente redutor, mais que também pode ser considerado um ativador enzimático. O pH deste creme é de 8,0 - 9,0 (WSGB LABORATÓRIOS LTDA, 2012).

Já o gel enzimático é composto de enzimas proteolíticas, cujas concentrações se encontram entre 0,01 e 3% em massa. As proteínas encontradas no gel são: Protemax® 580 L (E. C.: 3.4.21.14 – CAS 9014-01-1 e INS1101 Í), Prolav® 750 (E. C.: 3.4.21.62 – CAS 9014-01-1) e Protemax NL600C (E. C.: 3.4.24.28 INS 1 101 Í – CAS 76774-43-1).

Todas as 3 enzimas empregadas apresentam um histórico na literatura de serem eficientes na hidrólise de muitos tipos de proteínas (VIEIRA, 2007 e IUBMB Enzyme Nomenclature).

Apesar da patente descrever que as enzimas são as principais responsáveis pelo alisamento, provavelmente elas ajudam a aumentar a eficácia do alisamento hidrolisando

o tioglicolato de amônio para ácido tioglicólico liberando amônia, enquanto este atua no alisamento.

Ao misturar o gel enzimático com o creme de alisamento, as enzimas são ativas. Por este motivo, são dois produtos que devem ser misturados antes da aplicação, para não diminuir a reatividade das enzimas (WSGB LABORATÓRIOS LTDA, 2012).

Após a aplicação da mistura, é deixado um tempo de pausa de 25 min e seguida aplicação de calor em touca térmica, entre 40 e 45°C ou através da chapinha (no caso de alisamento) e aplicação do produto neutralizante, que é composto de H₂O₂ 20 volumes (6% em massa). Tem a função de cessar as reações causadas pelo agente redutor.

9.2 ALISAMENTO COM UREIA E SULFITOS

É conhecido na literatura que a ureia possui um grande poder denaturante e ajuda na difusão de ativos pela cutícula. Porém, foi encontrado um grande número de patentes que adiciona uma grande concentração de ureia em formulações com tioglicolato de amônio ou outros componentes contendo sulfitos com a finalidade de alisamento capilar (REDKEN, 1974; GILLETTE CO., 1955).

A patente US 5,338,540 de 1994 por sua vez, utiliza o mesmo princípio de alisamento da patente anteriormente lançada US 2,836,185 A em 1958 da LITTLE INC. Elas utilizam como princípio ativo de alisamento o sufeto de amônio e o bissulfeto de amônio em concentrações de 6,5 e 1,2% respectivamente juntamente com 16% de ureia que deve ser introduzida a formulação logo após o alisamento. Isto ocorre porque a ureia hidrolisa facilmente em água gerando amônia, o que faz com que em pH abaixo de 5,5 exale odor característico amoniacal. Por isso, é recomendado que o pH da solução seja entre 5,5 e 8,5 (CONOPCO INC., 1994).

Curiosamente a patente também relata uma formulação onde a ureia está integrada na formulação, porém, não é relatado nada sobre a estabilidade da mesma. (CONOPCO INC., 1994). Sua formulação se encontra na tabela 5. Aparentemente não existe nenhum estabilizante não usual que possa estabilizar a ureia.

Tabela 5 _- Formulação de um creme de alisamento da patente US 5,338,540 da empresa Conopco Inc. onde apresenta ureia em meio aquoso com sulfeto e bissulfeto de amônia FONTE: CONOPCO INC., 1994

Water, Deionized	73.74
Polyoxyethylene (23) lauryl ether	1.00
Sequestrene (disodium EDTA)	0.05
Hydroxyethyl cellulose-dimethyldiallyl ammonium chloride graft copolymer	0.75
PEG-75 lanolin	0.25
Ammonium Bisulfite	6.50
Ammonium sulfite	1.20
Ammonia (to pH 7)	0.51
Urea	16.00
	100.00

A aplicação do produto é similar a utilizada pelo tioglicolato de amônio utilizando como neutralizante o peróxido de hidrogênio.

9.3 MELHORA NA ROTINA DE ALISAMENTO

Como mencionado anteriormente, muitos dos produtos disponíveis no mercado a base de guanidina utilizam um componente oleoso antes da aplicação do creme de alisamento para proteger o couro cabeludo devido a irritação causada pelos produtos ao couro cabeludo.

Segundo a patente WS 6,805,136 B2 da Kenra, LLC, publicada em 2004, com o uso de aquecimento durante o tempo de pausa faz com que seja necessária uma menor concentração dos princípios ativos alisantes carbonato de guanidina e hidróxido de cálcio e por consequência, não é necessário tal produto para o escalpo.

A patente diz respeito a dois componentes. Uma emulsão contendo hidróxido de cálcio em concentração de 1,21 a 3,45% (m/m) e outra solução aquosa contendo carbonato de guanidina a de 5,68 - 17,06% em massa. Estes compostos devem ser misturados na hora da aplicação devido ao curto tempo de meia vida do hidróxido de guanidina gerado com a mistura.

Uma vez misturado, o produto deve ser aplicado no cabelo e aquecido a uma temperatura entre 27°C e 50°C durante 20 minutos. Então, basta enxaguar o produto do cabelo por completo.

É de se notar a grande diminuição da concentração utilizada de hidróxido de cálcio e carbonato de guanidina. Enquanto que outras formulações chegam a utilizar 10% de hidróxido de cálcio e 30% de carbonato de guanidina, é somente utilizado 3% e 17% respectivamente.

Este fato aponta que é necessário um melhor estudo da reação do hidróxido de guanidina dentro do córtex por parte das empresas de forma a otimiza-la. Uma concentração menor de princípios ativos que esteja mais disponível no meio reacional ou simplesmente melhora da termodinâmica da reação de alisamento significa economia de dinheiro por parte das empresas cosméticas além de uma melhor performance do produto.

9.4 ALISAMENTO FOTOIÔNICO

Em 2013, Alesandra Ponces publicou a patente PT 107337 em Lisboa, que defende uma técnica inovadora no mercado de alisamento. Ela reivindica um método que faz uso da tecnologia laser e da foto polimerização tal que, em conjunto com um produto de alisamento, é capaz de melhorar o “*longlasting*” (durabilidade) e a qualidade do resultado.

Em sua essência, a técnica se baseia na polimerização de monómeros presentes no produto de alisamento, tais como a cisteína, provocando uma reação de condensação na qual libera água e não gera compostos tóxicos proibidos pela legislação vigente, tais como o formol. Do ponto de vista químico, a luz interage na etapa de iniciação da polimerização catiônica, sendo, portanto, a etapa determinante de fotoiniciação da polimerização fotoquímica (PONCES, 2014).

O produto consiste na mistura de ureia 10% na proporção de 1:1 com a seguinte formulação: Água, Cisteína ou Ácido glioxílico, Poliquatrínio-7, Polyquartenium-10, Diazolidinil, Proteína Hidrolizada de Soja, Miristato de isopropilo, Parafina líquida, Estearato de glicerilo, Estearato de PEG-40, Sorbitol, Etilexanoato de cetearilo, Dimeticona Fenoxietanol, Álcool cetílico, Óleo de Persea Gratissima, Carbómero, Alantoína, Ácido palmítico, Ácido esteárico, Etilexiglicerina, Perfume (fragrância), Hidróxido de Sódio, Ácido láctico, Limoneno, Hexilcinamal, Alfa-isometilanona, Linalol, Salicilato benzílico, Eugenol, Citral, Hidroxicitronelal e Coumarina (PONCES, 2014).

A patente alega que esta formulação possui um potencial reestruturador e hidratante que, em sinergia com a técnica laser de fotopolimerização, atua desde a fibra até ao córtex do cabelo sem retirar a umidade natural e o condicionamento necessário para assegurar o alisamento, fazendo com que os cabelos fiquem mais lisos durante mais tempo (PONCES, 2014).

O equipamento para realizar a esta polimerização pode ser um chaveiro laser encontrado facilmente nas lojas ou de preferência o aparelho utilizado em tratamentos dentários. Diferentemente da luz natural, o laser é monocromático, possuindo um único comprimento de onda. Possui sua trajetória retilínea e o feixe de luz é concentrado num ponto definido focalizando apenas na mecha a ser tratada sem causar aquecimento no local tratado, sem efeitos colaterais ou qualquer tipo de dano (PONCES, 2014).

A patente reivindica a formulação e a aplicação do laser de acordo com o seguinte protocolo retirado da própria patente:

“a) Aplicação do produto uniformemente no cabelo, alinhando bem a fibra e deixar atuar por 25min;

b) Escovar o cabelo e passar a mecha pelo laser, com comprimento de onda na faixa do vermelho de 630 a 670 nm, permanecendo 30 segundos sobre a área de interesse;

c) Aplicar da lâmpada de LED azul pura de alta potência e alto brilho, entre 430 e 485 nm sobre cada mecha do cabelo, com pelo menos 30 segundos de intervalo entre cada aplicação. (O passo c deve ser aplicado ao invés do passo b ou em conjunto);

d) Secar o cabelo e alimentar com pranchas eléctricas (capinha) a uma temperatura compreendida entre 100 e 180°C, preferencialmente 120°C.”

O protocolo de aplicação do produto é simples. Apesar deste protocolo não se diferir muito do já habitual utilizado pelos consumidores, a adição de uma nova etapa na rotina irá alongar ainda mais o tempo de aplicação que já não é curto podendo não ser bem visto pelos consumidores. Porém, se esta tecnologia puder ser adaptada para o tioglicolato ou então ao próprio formol, evitando o odor ou a liberação de agentes tóxicos, poderá ocorrer uma revolução no mercado de alisamento.

Já existem produtos cosméticos no mercado que utilizam esta tecnologia como o produto “Photon Hair Uom” da empresa Tânagra. É vendido também um aparelho que emite a radiação azulada para facilitar a aplicação do produto (Figura 20, pág. 69).



Figura 20_-_ Na figura está sendo mostrado o aparelho Photon Blue da marca Tânagra que é utilizado com o produto “Photon Hair Uom”, um alisamento permanente foto-iônico. FONTE: TÂNAGRA E PHOTON HAIR)

“Sistema de transformação Photon Hair UOM. Ação controlada para um liso perfeito. Sistema de transformação capilar permanente por reação fotoquímica. Menor perda de água e de proteínas essenciais. ” (TÂNAGRA E PHOTON HAIR)

9.5 ALISANTE SEM REAÇÃO NA QUERATINA

Os alisamentos mais eficazes do mercado reagem com os aminoácidos dentro da queratina e modificam sua estrutura tridimensional mudando sua conformação. Porém, existem aqueles produtos que alisam mais não reagem com a queratina como pode ser exemplificado pela patente US 4,911,919 da empresa Colgate-Palmolive de 1990.

A Colgate-Palmolive desenvolveu um produto carregado de silicones e polímeros, cuja formula se encontra na Tabela 6, que fazem o cabelo pesar e aparentar uma diminuição significativa de volume e aumento de disciplina, dando a sensação que o cabelo foi alisado.

Porém, na verdade, se trata de um condicionador de pH 5 que possui como principal componente o polímero catiônico e polivinilpirrolidona que, em conjunto com os outros componentes da formula, forma um filme plástico em volta do fio.

Tabela 6_-_Componentes do condicionador alisante da patente US 4,911,919 da empresa Colgate-Palmolive de 1990. Como pode-se notar, não existe qualquer componente com efeito alisante. Apenas muitos polímeros e silicones que diminuem o volume e traz disciplina ao cabelo.

Examples 1-3 Hair Straightener Conditioner			
	1	2	3
Stearyl Alcohol	2.50	2.50	2.50
Stearamidopropyl Dimethylamine	1.00	1.00	1.00
Mineral Oil	0.50	0.50	0.50
Cyclomethicone ^(a)	0.25	0.25	0.25
Propylene Glycol	0.50	0.50	0.50
Deionized Water	92.17	92.90	92.65
Hydroxyethylcellulose ^(b)	1.00	1.00	1.00
Citric Acid	0.20	0.20	0.20
Polyvinylpyrrolidone ^(c)	0.10	0.10	0.10
Perfume	0.20	0.20	0.20
Formalin	0.10	0.10	0.10
Dicetyl Dimonium Chloride ^(d)	1.48	—	—
Distearyl Dimonium Chloride ^(e)	—	0.75	—
Di(hydrogenated tallow) ^(f)	—	—	1.00
Dimonium Chloride			

Este tipo de produto é interessante pois pode ser utilizado como ponte para a criação de um alisante capilar que tenha componentes com ação alisante, só que em baixa concentração para o uso em casa, pelo consumidor desde que não tenha um pH extremo. No caso do tioglicolato de amônio, poderia ser feito um condicionador ou shampoo, carregado de polímeros e silicones com um pouco deste ativo alisante.

9.6 COMPOSTOS ALISANTES DIFERENTES

Desde o surgimento dos primeiros produtos de alisamento, as empresas têm investigado diferentes moléculas que poderiam reagir com a queratina e modificar sua estrutura conformacional.

Nesta revisão bibliográfica, foi encontrado algumas moléculas não usuais com caráter de alisamento, dentre elas se encontra o 1,4-dimercapto-2,3-butanodiol, hidróxido de amônio, dipropileno glicol, ácido acético e a ureia

O composto 1,4 dimercapto-2,3 butanodiol foi relatado na patente US 3,459,198 A. Nela é salientado que o composto pode agir nas pontes dissulfeto tornando o cabelo liso e que seu poder alisante é superior a mesma concentração de tioglicolato de amônio. Acredita-se que o motivo desta performance é devido a formação de um composto estável formado com a interação do 1,4-dimercapto-2,3-butanodiol com os enxofres das pontes de dissulfeto enquanto que o tioglicolato de amônio participa de um equilíbrio onde deve ser adicionado em excesso para que a reação de fato ocorra (COLLABORATIVE RES INC, 1969).

Em 1983 a Revlon notou que o hidróxido de amônia utilizado em colorações capilares também poderia ser utilizado como alisante. Ele é básico e “pequeno” o suficiente para penetrar na cutícula e causar o rompimento das pontes de sulfeto, realizando um alisamento similar ao hidróxido de sódio ou de guanidina com a reação de latinização. Porém, é salientado que tal composto conferiu menos dano e irritação do que os outros tipos de agentes alcalinos (REVLON, 1983).

Já o poder alisante do dipropileno glicol foi observado pela empresa Wella AG no qual relata a ação do mesmo com as pontes de dissulfeto e que ao final da aplicação, deve ser aplicado um neutralizante (WELLA AG, 1987).

Depois do uso do formol como alisante capilar, muitos estudos tentando encontrar outros ativos alisantes ácidos. A patente US 6,517,822 B1 de CAROL J. BACK demonstra que diversos ácidos podem ser utilizados para alisar a fibra capilar.

É destacado uma longa lista de ácidos, mais o que obtiveram melhores resultados alisantes foram os ácido acético e ácido propanoico, ambos devem ser adicionados a 12% ou de forma alternativa, realizar uma solução 1:1 deles (BACK 2003).

Segundo BACK 2003, o a solução do ácido deve ser aplicada ao cabelo úmido, penteado ou enrolado em bobbies e depois seco com secador de cabelo. Se a aplicação for refeita, o resultado é melhorado (BACK 2003).

9.7 SHAMPOO ALISANTE

The First é um produto de alisamento lançado em 2016 que promete revolucionar o mundo do alisamento capilar (figura 21). A maioria dos produtos encontrados no mercado de alisamento atualmente são géis ou cremes. The First inovou na textura do alisante capilar sendo o primeiro shampoo que promove alisamento do mercado. (SWEET HAIR)



Figura 21_-_ Shampoo The First. É o primeiro shampoo que alias do Mercado FONTE: Patente BR 10 2016/0,067,146.

Outro aspecto intrigante deste produto são seus componentes alisantes e sua alta compatibilidade com outros tipos de produtos cujos princípios ativos podem ser hidróxidos (sódio, potássio e lítio), guanidina, tioglicolato, formol, ácido glioxílico. Segundo o fabricante, Sweet Hair, não possui formol. O alisamento é causado por uma mistura de ácidos orgânicos usualmente encontrados em alimentos: ácido salicílico, ácido alfa lipóico, ácido glicólico, ácido láctico e ácido hialurônico.

“The First é composto por um blend de ácidos: Ácido Salicílico, Ácido Alfa Lipóico, Ácido Glicólico, Ácido Láctico e Ácido Hialurônico. Separados eles não têm funções diferenciadas para a estrutura do fio, porém, a junção dos 5, de forma específica, é capaz de promover alisamento quando associado à fonte de calor.” (Sweet Hair).

Sua rotina de aplicação é muito simples, sendo similar a aplicação de um shampoo: Primeiro, os cabelos devem ser umedecidos e deve ser retirado o excesso de

água. É então aplicado cerca de 50 ml de shampoo da mesma maneira simples que o consumidor está acostumado a fazer em casa. A única diferença é que o produto deve ser deixado no cabelo por 20 minutos. Após este tempo basta seca-lo e passar a chapinha 5 a 7 vezes em cada mecha (a temperatura da mesma vai variar de acordo com o tipo de cabelo, sendo recomendado 180°C a 230°C).

“O primeiro shampoo que alisa no mundo possui afinidade com a queratina do cabelo e, através da acidez e fonte de calor, promove a desnaturação da proteína. Como esse alisamento não é um processo permanente e não quebra as pontes dissulfeto, garante a segurança de compatibilidade com outros processos químicos e pode haver uma renaturação (o cabelo volta a estrutura normal entre 6 a 9 meses). ” (Sweet Hair).

10 DISCUSSÃO

O segmento de alisamento capilar bem como todo setor cosmético sobre grande influência da moda, o que intervém diretamente no desejo do consumidor. Tal desejo faz com que as empresas pesquisem novos compostos capazes de atingir estas necessidades criando produtos cada vez mais inovadores.

Atualmente existe uma procura grande no mercado por produtos capazes de realizar alisamentos capilares. No Brasil, existem cerca de 72 milhões de mulheres com o cabelo de um tipo que não o liso, o que faz este mercado grande, sendo liderado pelas empresas Embelleze, L'Oréal, IMS Cosmércio e Industria Ltda, Nazca Cosméticos Indústria Comércio Ltda, Amend Cosméticos Indústria e comércio Ltda, SNC Indústria de Cosméticos Ltda.

Esta procura tem grande influência da moda vigente, mais também existe a procura por praticidade e aumento do brilho dos cabelos, o que pode ser conferida por um cabelo liso devido a melhor deposição do sérum excretado pelo couro cabeludo que em cabelos encaracolados, não se distribui uniformemente pelo fio.

Para inovar no meio do alisamento cosmético, é de suma importância entender quais são os compostos com capacidades de transformar a conformação estrutural das fibras capilares, quais seus mecanismos de ação e a evolução que tais produtos vêm sofrendo nos últimos anos.

Dos princípios ativos de alisamento alcalinos convencionais, hidróxido de sódio, lítio e potássio, tioglicolato de amônio e hidróxido de guanidina, existe muita informação bibliográfica sobre as reações que conferem alisamento aos cabelos

Por outro lado, apesar de ter sido encontrado patentes sobre os poderes alisantes do formol datados de 1941, ainda existe muito em aberto sobre seu mecanismo de ação. Especula-se que o ácido glicólico haja de forma similar ao formol.

Entretanto, existem notáveis diferenças entre os alisamentos básicos e os ácidos. O que pode indicar que o mecanismo de ação referente a estes dois tipos de alisamento não deve ocorrer no mesmo sítio ativo.

O levantamento da literatura também mostrou que grupos iminos derivados de ligações entre o ácido glutâmico e a lisina e entre o ácido aspártico e a arginina de

filamentos diferentes da queratina possivelmente possuem um importante papel neste tipo de alisamento. Também há indícios que o ácido glioilico modifica de alguma maneira a conformação estruturais das pontes de dissulfeto.

Portanto, são necessários mais estudos sobre o mecanismo de alisamento dos alisantes ácidos (formol e ácido glioilico) além de estudos sobre a toxicologia do ácido glioilico, uma vez que existem estudos que comprovam que a quantidade de formol liberado pelo mesmo ao ser aquecido não é suficiente para causar danos à saúde.

Ao contrário do formol, muitas patentes recentes sobre produtos alisantes a base de ácido glioilico foram encontradas. Portanto, é de se concluir que este é um composto ainda pesquisado pela indústria, apesar de sua proibição pela ANVISA e pela FDA.

No alisamento a base de guanidina, a literatura mostra que os dois principais problemas desta técnica é o processo de formação do hidróxido de guanidina e a formação de um sal inorgânico insolúvel em água, o carbonato de cálcio.

A mistura realizada antes da aplicação para gerar o hidróxido de guanidina demanda tempo e é pouco pratica. Um produto em que conseguisse manter o princípio ativo alisante por longos períodos sem se degradar seria um processo inovador e prático. Quanto a formação do carbonato de cálcio, deixa o cabelo com um toque áspero devido sua interação eletrostática com a fibra capilar.

Portanto, apesar de se conhecer muito sobre o mecanismo do hidróxido de guanidina, ainda existem muitos estados desta técnica que deveriam ser mais estudados, havendo espaço para inovação.

Quanto ao alisamento a base de tioglicolato de amônio, o principal fator de melhoria recai sobre o odor liberado em toda a rotina do alisamento, desde a abertura do frasco contendo o creme/gel alisante, até a lavagem em casa muito depois da aplicação do produto.

Estudos relacionados ao odor devem ser conduzidos para tornar esta tecnologia mais conveniente para o consumidor.

Na literatura foi encontrado uma mistura de ácidos com o tioglicolato de amônio, o que sugere que este composto é compatível com alisantes ácidos. Porém, um

aprofundamento no assunto não foi encontrado, abrindo espaço para pesquisas sobre, e possivelmente sendo oportunidade para uma inovação no mercado.

Duas características encontrada em todas as técnicas de alisamento são: melhorar a difusão do ativo de alisamento pela cutícula e a constante evolução dos agentes cosméticos utilizados nos alisamentos com a intensão de melhorar a cosmetividade da fibra capilar depois da mudança estrutural do mesmo, sendo que a família dos poliquaternios são os agentes mais utilizados.

Um ativo cosmético encontrado em muitas patentes foi a ureia. Foram encontradas muitas patentes que utilizam pequena quantidade do mesmo em formulações, com a finalidade de ajudar na penetração do componente de alisamento até a cutícula. Porém, foi encontrado também algumas que utilizam grandes concentrações de ureia combinada com princípios ativos alisantes convencionais ou até mesmo sozinha. Uma questão a ser estudada é o poder alisante da ureia, uma vez que não é encontrado muito sobre seu poder alisante e bem como estabiliza-la em meio aquoso uma vez que ela pode se hidrolisar em amônia.

Algumas novidades no mercado foram encontradas durante este levantamento bibliográfico. Patentes sobre alisamentos enzimáticos foram recentemente divulgadas. Em 2010 a patente US 2010/0,012,142 A1 de Presti, Richard A. e em 2012 a WO 2012/135,930 A1 da empresa Wsgb Laboratórios Ltda. Portanto, esta tecnologia de alisamento está sendo desenvolvida por algumas empresas e é possível que algum tipo de produto a base de enzimas seja lançado em breve.

Outra inovação aparente do mercado é o surgimento do alisante fotoiônico onde faz uso da tecnologia laser e da foto polimerização em conjunto com compostos usualmente utilizados para alisar. Uma vez que com esta técnica não é preciso aquecer o cabelo com a chapinha, poderia ser uma oportunidade para as técnicas de alisamento a base de tiol, para evitar o odor forte de enxofre e para o ácido glioxílico, cuja principal contraindicação é a liberação de formol ao ser aquecido.

Tendo como base a patente da Colgate-Palmolive US 4,911,919, é possível desenvolver shampoos, condicionadores e outros produtos de cuidados para o cabelo com pouca concentração de agentes alisantes e carregados de polímeros e outros silicones para

que o consumidor fique com o cabelo alisado por alguns poucos dias, não precisando ir ao salão de beleza para aplica-los, tornando o alisamento algo mais prático e rápido.

A praticidade tem sido um ponto muito tocado durante os estudos levantados. Alisantes que apresentam um tempo de aplicação baixo, costumam chamar muita atenção dos profissionais que os aplicam e para o consumidor. O shampoo alisante por exemplo, diminuiu o tempo de aplicação de algumas horas para menos de uma. Esta invenção também abre espaço para se pensar em outras formas galênicas para alisantes como mousse, aerossóis, fluidos entre outros.

Nesta revisão bibliográfica também foi encontrado algumas moléculas não usuais com caráter de alisamento, dentre elas se encontra o Hidróxido de Amônio, Ácido Acético, Dipropileno Glicol e o 1,4-dimercapto-2,3-butanodiol. Porém, com exceção da patente sobre o ácido acético, todas as outras são antigas e hoje em dia, não existe produtos que utilizam estes compostos exclusivamente para alisar. Pode ser que eles tenham sido abandonados devido a melhoria dos alisamentos existentes na época e o surgimento de novos. A patente do ácido acético é de 2003, podendo ter sido investigado somente devido o surgimento do formol.

Apesar da dificuldade em encontrar novos alisantes capilares, sendo exigido muito tempo e dinheiro das empresas no ramo e de se ter alguns novos e promissores tipos de alisamento sendo estudados, o mercado de alisamento capilar tem muito espaço para inovação com os princípios ativos mais usuais e possui mercado consumidor para consumi-las.

11 TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS

A Classificação Internacional de Patentes (IPC) foi criada em 1968 com a função de organizar e agrupar os documentos de patente para facilitar o acesso a informações, tanto legais, quanto tecnológicas, neles contidos.

O IPC possui sempre a mesma forma: uma letra, dois algarismos, outra letra, um número, uma barra “/” e dois números. Por exemplo, o IPC A61Q 5/04 é um rotulo utilizado para o conjunto de patentes que defendem preparações para ondular ou alisar permanentemente os cabelos (INPI), sendo assim, foi utilizado como filtro de pesquisa nos diversos banco de dados de patentes.

Neste trabalho, foi adotado os bancos de dados GOOGLE PATENTES, ESPACENET, PATENTSCOPE e o INPI.

O Banco de dados ESPACENET possui mais de 90 milhões de patentes de diversos países e por este motivo, foi escolhida para se encontrar todas as patentes publicadas entre os anos 2000 e 2015 relacionadas às principais tecnologias de alisamento: a base de guanidina, tioglicolato de amônio, hidróxido de lítio ou sódio, ácido glioxílico e formaldeído ou formol (INPI).

A tabela 7 correlaciona o número de patentes encontradas por estes filtros das diferentes tecnologias de alisamento e as classifica quanto o tipo de benefício que propõe. Nela, “Melhoria na Performance” significa que a patente em questão foca principalmente em melhorar o alisamento em si, seja por meio de melhoria na reação química entre o substrato e a queratina do cabelo ou entre os componentes da formulação para a produção do ativo de alisamento (no caso da tecnologia a base de hidróxido de guanidina).

“Melhoria Sensorial” engloba todas as patentes cujo foco é a sensação do consumidor após a aplicação do produto de alisamento, seja quanto ao toque, brilho, diminuição de volume ou frizz do cabelo,

Já a categoria “Alisamento e Coloração” se refere as patentes cujo foco é alisar o cabelo e colori-lo, antes, durante ou depois do alisamento.

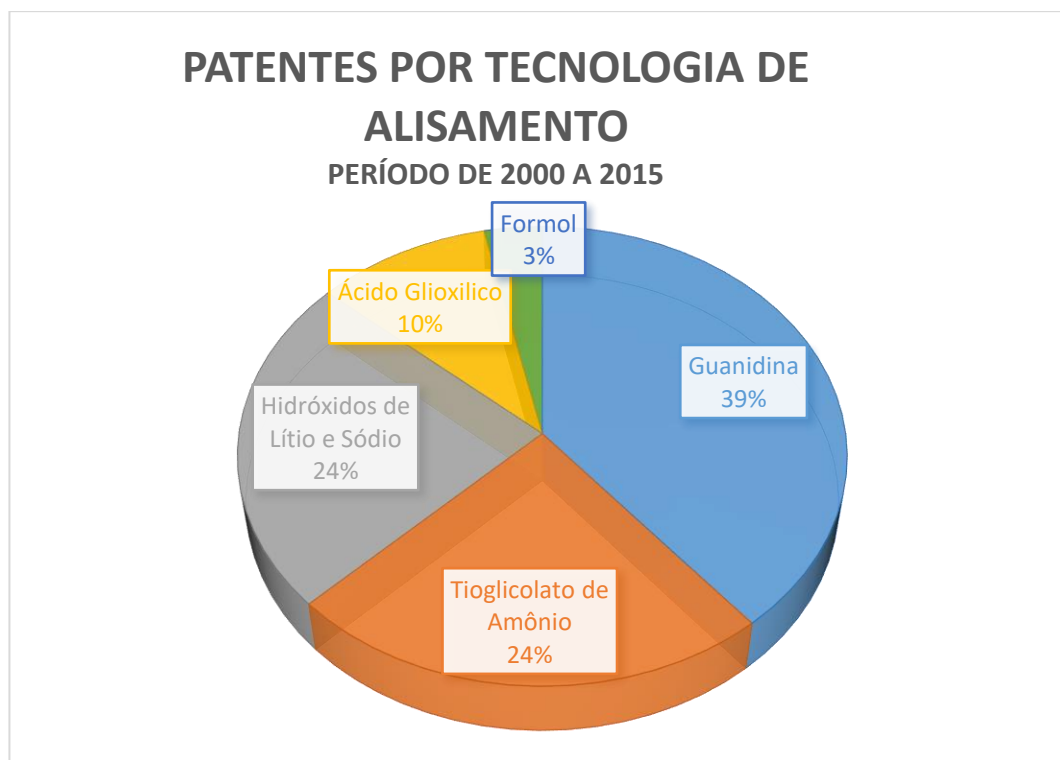
Tabela 7_-_Número de patentes publicadas entre o período de 2000 a 2015 sobre as principais tecnologias de alisamento correlacionando com o tipo de benefício defendido.

Número de Patentes Encontradas por Tecnologia e Benefício				
Filtros utilizados na pesquisa: Período de 2000 a 2015; Banco de Dados <i>ESPACENET</i> ; IPC. A61Q 5/04				
Tipo de Tecnologia de Alisamento	Número de Patentes	Benefício		
		Melhoria Sensorial	Melhoria na Performance	Alisamento e Coloração
Guanidina	23	6	16	1
Tioglicolato de Amônio	14	8	4	2
Hidróxidos de Lítio e Sódio	14	4	8	2
Ácido Glioxílico	6	0	5	1
Formol	2	0	1	1
Total	59	18 (30%)	34 (58%)	7 (12%)

Foram encontradas 59 patentes publicadas de 2000 a 2015 sob o IPC A61Q 5/04. A grande maioria delas se concentra em melhorias na performance do produto, seguido de melhoria no sensorial, 58% e 30% respectivamente. Surpreendentemente, 7% das patentes encontradas correlacionam alisamento com coloração.

No Gráfico 2 podemos observar que a tecnologia a base de hidróxido de guanidina é a que apresentou mais investimento tecnológico por parte das empresas, correspondendo 39% das patentes encontradas.

Gráfico 2_- _Porcentagem de patentes encontradas no banco de dados ESPACENET no período entre 2000 e 2015 sob o IPC. A61Q 5/04 relativas as principais tecnologias de alisamento capilar.



Tanto a tecnologia do tioglicolato de amônio quanto os hidróxidos de sódio e lítio apresentam a mesma quantidade de patentes registradas no período, sendo de 24%.

As tecnologias com menos inovação são as do ácido glioxílico e do formol, que correspondem a 10 e 3% respectivamente. Possivelmente o fato de ambos compostos de alisamento serem proibidos pela FDA é o motivo para este baixo índice de patentes.

Nas tecnologias a base de guanidina, hidróxidos de lítio e sódio e do ácido glioxílico, apresentam grande maioria de suas patentes focadas em melhoria na performance do produto, como pode ser observado no gráfico 3. Logo, é de se assumir que grande parte das empresas se concentram na melhoria do alisamento em si.

Já o tioglicolato de amônio se diferencia apresentando maioria das patentes focadas em uma melhora sensorial. Possivelmente devido ao forte odor de enxofre deixado pelos produtos. Por outro lado, em todos os outros tipos de tecnologia é encontrado inovações referentes ao sensorial.

Curiosamente, em todas as tecnologias é encontrado pelo menos uma patente que tenta compatibilizar o alisamento e a coloração dos cabelos.

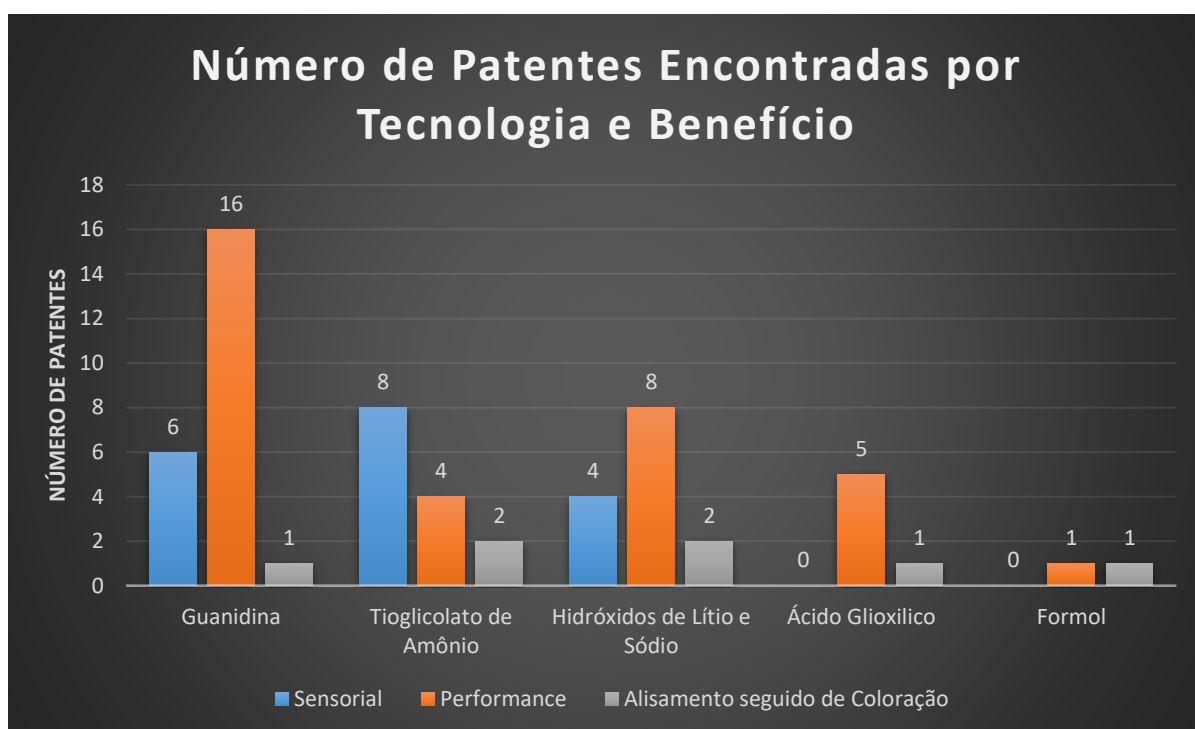


Gráfico 3_-Apresenta o número de patentes por benefício quanto ao Sensorial, Performance e compatibilização entre alisamento e coloração em diferentes tipos de tecnologia de alisamento.

Em anexo a este trabalho se encontra uma lista com todas as patentes e datas de publicação correlacionando com o requerente e o tipo de benefício que defende. 29 empresas são detentoras destas 59 patentes onde a empresa L'Óreal se destaca com 9 patentes seguido da empresa KAO com 7. A empresa Unilever, P&G e Henkel possuem 3 patentes. As principais empresas e o número de publicações se encontram na tabela 8.

Tabela 8_-principais empresas requerentes das patentes encontradas no banco de dados ESPACENET no período entre 2000 e 2015 sob o IPC. A61Q 5/04.

Empresa	Número de Publicações
L'ORÉAL	9
KAO	7
P&G	3
UNILEVER	3
HENKEL AG & CO KGAA [DE]	3
DAVIS-HARRIS, PAMELA	2
GRAIN PROCESSING CORP [US]	2
HOYU KK	2
PARK JUNG HYUN [KR]	2

O gráfico 4 retrata a evolução tecnológica dos alisantes capilares nos últimos 15 anos. Nele, podemos observar que o alisamento a base de Guanidina apresentou um pico de inovação por volta de 2005 seguida de uma acentuada queda. Porém, em 2015, já é observado uma ascendência na curva de prospecção desta tecnologia.

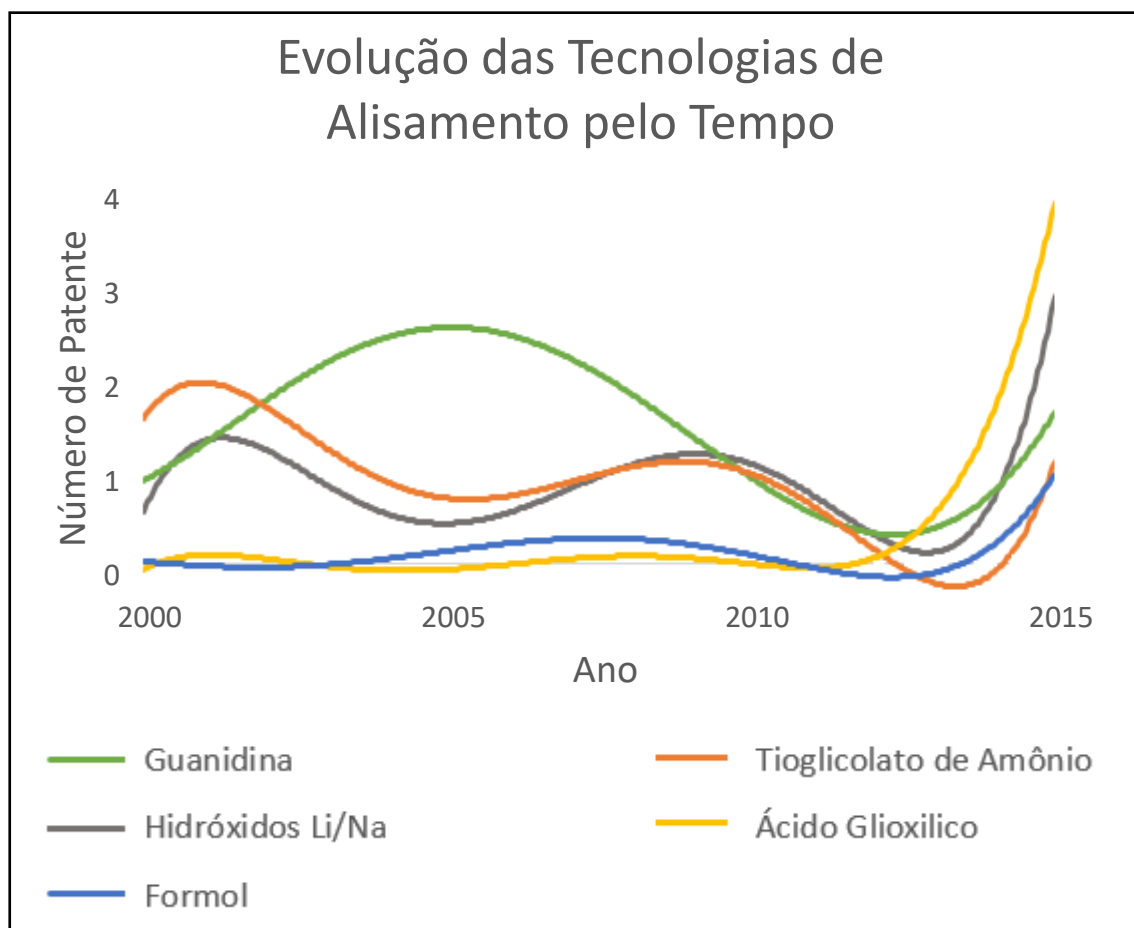


Gráfico 4_- A evolução tecnológica dos alisantes capilares nos últimos 15 anos. Existe uma tendência por investimentos em alisamentos com Ácido glioxílico e com os alisamentos de Hidróxido de Sódio e Lítio.

Os alisamentos a base de hidróxido de sódio e lítio e de tioglicolato de amônio apresentam curvas de inovação similares. Ambas apresentam pico de inovação por volta de 2001 e 2002 e novamente em 2009 e 2010 e terminam 2015 em ascendência. Porém, é interessante notar que enquanto no começo da década de 2000, as patentes sobre tioglicolato de amônio eram mais numerosas do que as dos hidróxidos de sódio e lítio, em 2007 – 2008 este fato se inverte, o que reflete de que em 2015, ter sido encontrado mais patentes sobre o alisamento com tais hidróxidos.

No início da década de 2000 não foi encontrado patentes sobre o alisamento a base de formol, sendo encontrado somente uma do formol em 2007 e outra em 2015.

Por outro lado, o alisamento a base de ácido glioxílico não foi encontrado patentes entre o período de 2000 a 2012. Curiosamente, entre o período de 2013 a 2015 foi publicada 6 patentes sobre o assunto o que mostra que esta tecnologia está em uma ascendência tecnológica e está sendo alvo de estudos por parte das empresas do setor.

Patentes sobre alisamento ácido com outros ativos sem ser o ácido glioxílico e o formol foram pouco abordados durante o período de 2000 e 2015, tendo sido encontrado somente 2 patentes, uma com a utilização do ácido acético e outra com uma mistura de ácidos composta de ácido salicílico, ácido alfa lipóico, ácido glicólico, ácido lático e ácido hialurônico.

Vale ressaltar que no período de 2014 e 2015, todas as tecnologias de alisamento se encontram em uma ascendência. Este fato ocorre porque foram patenteadas pelo menos uma patente de cada uma destas tecnologias nesse período. Portanto, esse resultado não deve ser interpretado que todas as tecnologias estão em ascendência.

12 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou que o mercado de alisamento é promissor, visto que as principais empresas do setor, estão envolvidas nas patentes das principais tecnologias de alisamento sendo elas o hidróxido de sódio e lítio, guanidina, tioglicolato de amônio, ácido glioxílico.

A tecnologia a base de formol parece estar sendo pouco pesquisada devido a estagnação das inovações patenteadas, tendo sido encontrado somente duas no período de 2000 a 2015, provavelmente por causa da proibição de sua comercialização por parte da FDA e outros órgãos de vigilância sanitária como a ANVISA.

Curiosamente foram encontradas seis patentes sobre o ácido glioxílico no período de 2013 a 2015 indicando que ao contrário do formol, esta tecnologia está sendo muito pesquisada no mercado apesar de sua proibição.

A tecnologia a base de tioglicolato de amônio parecem sempre ter uma preocupação extra com o forte odor liberado na hora da aplicação, o que demonstra que uma das principais preocupações com esta tecnologia é o aspecto sensorial. Esta tecnologia parece estar recebendo pouco fomento por parte das indústrias, uma vez que no período de 2011 e 2015, foi encontrado somente uma patente sobre o assunto.

Por outro lado, a guanidina apresenta quatro patentes neste mesmo período mostrando algum interesse pela tecnologia pelos investidores.

Não foi encontrado patentes sobre este tipo de alisamento que possua somente um produto, sendo sempre discutido a interação do creme de alisamento reagindo com um líquido ou gel ativador, originando o hidróxido de guanidina. Este fato abre uma oportunidade para a investigação por parte das empresas e pesquisadores em relação a criação de um produto único, que não precise de uma mistura entre o creme e o ativador, capaz de estabilizar o hidróxido de guanidina, seja por encapsulação ou melhoria do ambiente químico no qual o componente se encontre.

O alisamento a base de hidróxido de sódio ou lítio apresentaram quatro patentes no período de 2011 a 2015 revelando um interesse nesta tecnologia.

Existem dois pontos em comum entre as patentes analisadas das tecnologias de alisamento a base de hidróxido alcalinos e a guanidina. O primeiro é a melhora do

sensorial da fibra capilar após a aplicação do produto alisante. O segundo é a melhora da difusão dos componentes alisantes pela cutícula do cabelo para reagirem com a proteína queratina. Muitas patentes utilizam a ureia para tal e afirmam que a mesma, possui características alisantes.

De modo geral, as patentes aqui discutidas utilizam recursos parecidos para atingir uma melhoria sensorial independentemente das tecnologias de alisamento. A melhora do toque, brilho e aparência dos fios são geralmente atingidas pela adição de polímeros como os da família dos poliquaternios ou proteínas e aminoácidos a composição dos alisantes capilares.

Aparentemente pouca inovação tem surgido em relação a textura dos produtos de alisamento, em sua grande maioria são géis ou cremes, tendo sido encontrado apenas uma forma galênica diferente, um alisante em forma de shampoo. Este fato revela uma oportunidade para este mercado, a criação de produtos alisantes com diferentes formas galênicas como mousse, aerossol, spray ou pó.

Poucas foram os destaques inovadores que revolucionam de alguma forma o setor demonstrando que existe uma oportunidade para criar e inovar no setor capilar. Uma tentativa para tal, foi o alisamento enzimático e o alisamento fotoiônico que trouxeram um novo conceito para o alisamento o que serve de inspiração para que seja pesquisado alisamentos que não foquem nos mecanismos tradicionais como a lantionização, reação redox e nem nos alisamentos ácidos.

ANEXO

ANEXO I - ESCLARECIMENTO ANVISA

Segundo a ANVISA, as substancias permitidas para alisamento capilar são: tioglicolato de amônio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio, hidróxido de lítio e carbonato de guanidina/hidróxido de guanidina.

Existem outros produtos que alegam utilizar substancias como lisina, cisteína, parabenos, glutaral, ácido glioxilico, aminoácidos como alisantes. Porém, ela alerta que estes princípios ativos, são potencialmente danosos a saúde.

“Linhas ou produtos capilares indicando outras substâncias (formol, lisina, cisteína, parabenos, glutaral, Glyoxylic Acid, Aminoácidos, entre outros) como "princípio ativo alisante" ou que não contenham uma das substâncias permitidas descritas acima estão possivelmente irregulares ou com suspeita de irregularidade.” (E-mail de esclarecimento ANVISA, ANEXO I)

Por outro lado, substancias como “amino keratin glioxiloil e glioxiloil carbocisteine” são ativos que são permitidos, podendo ser utilizados em formulações alisantes.

CARTA DE RESPOSTA ANVISA**ANVISA – Resposta ao protocolo 2014716213.**

Unidade de Atendimento ao Público -
ANVISA <atendimento.uniap@anvisa.gov.br>

25 de setembro
de 2014 18:13

Prezado (a) Senhor (a),

Em atenção à sua solicitação, informamos que são substâncias permitidas para alisamento capilar: Tioglicolato de Amônio, Hidróxido de Sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio, hidróxido de lítio e carbonato de Guanidina/ Hidróxido de Guanidina. Linhas ou produtos capilares indicando outras substâncias (formol, lisina, cisteína, parabenos, glutaral, Glyoxylic Acid, Aminoácidos, entre outros) como "princípio ativo alisante" ou que não contenham uma das substâncias permitidas descritas acima estão possivelmente irregulares ou com suspeita de irregularidade. A promessa de cabelos lisos por tempo superior ao da próxima lavagem só pode ser alcançada utilizando alisantes que devem ser formulados utilizando uma das substâncias permitidas para alisamento mencionadas acima.

Entretanto, para alisar os cabelos de forma segura, não basta que esta substância seja permitida para o uso, sendo imprescindível verificar na embalagem do produto a ser utilizado se o mesmo está registrado na Anvisa. Os produtos alisantes devem ser registrados na ANVISA. Produtos que foram notificados possuem a inscrição “343/05” na embalagem não podem ser indicados para alisamento capilar.

Os produtos cosméticos registrados devem obrigatoriamente estampar, na sua embalagem externa, o número de registro, que sempre começa pelo número 2 e terá de 9 a 13 dígitos, no caso de produtos regularizados até 30/01/2014 e o número de Autorização de Funcionamento da Empresa mais o número do processo, no caso de produtos regularizados após 30/01/2014. Esse número de registro é geralmente precedido pelas siglas “Reg. MS” ou “Reg. Anvisa”, o que significa a mesma coisa.

Antes de usar o produto, é importante ler e seguir as instruções de uso do produto e ler atentamente as precauções de uso e advertências que constam na

embalagem.

É possível consultar os produtos cosméticos registrados acessando o link <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/banco.htm> (preencha o campo “nome produto” ou “número de registro”, de preferência).

Empresas têm notificado produtos como se fossem simples máscaras hidratantes e comercializado os mesmos com proposta alisante, o que é irregular. Portanto, a aquisição e uso desses produtos não são aconselháveis.

Esclarecemos ainda que o formol, quando utilizado em produtos capilares, tem a ÚNICA função de conservar o produto, evitando a proliferação de microrganismos, podendo estar presente até a concentração máxima de 0,2% (<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=265>). Nessa concentração, esta substância somente apresenta ação conservante, não podendo de maneira alguma exercer ação alisante, que seria ilegal, pois não está prevista na legislação. Esta ação alisante deve ser exercida por outra substância presente na formulação.

A Anvisa não registra produtos capilares contendo formol fora do permitido pela legislação: usar formol com a intenção de alisar os cabelos NÃO é permitido, por ser um procedimento que pode acarretar danos sérios à saúde. Para saber mais sobre formol e alisantes acesse http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/alisantes/escova_progressiva.htm.

A RESOLUÇÃO - RDC Nº 03, de 20 de Janeiro de 2012, Lista Restritiva, traz o campo de aplicação e/ou utilização, a concentração máxima autorizada de alguns destes compostos, as limitações e requerimentos e as condições de uso e advertências que devem constar no rótulo.

Os compostos GLYOXYLOYL CARBOCYSTEINE e GLYOXYLOYL KERATIN AMINO ACIDS também estão liberados na composição de produtos alisantes pela Anvisa. Para que o produto com esses compostos seja registrado, a empresa deve apresentar os documentos abaixo:

Especificação técnica da matéria-prima que contém os ativos “GLYOXYLOYL KERATIN AMINO ACIDS e GLYOXYLOYL CARBOCYSTEINE”.

Estudo de aplicação repetida do produto acabado em mechas de cabelo ondulado e/ou crespo de 5 a 10 vezes, com protocolo de estudo padronizado de acordo com o modo de uso do produto, com o objetivo de verificar a tração de ruptura, comparando o cabelo virgem (controle) com as aplicações (5 e 10 aplicações).

Testes de eficácia e segurança do produto acabado. Dados de estabilidade detalhados contemplando viscosidade e pH.

O limite inferior da faixa especificada para o pH do produto deve ser de no mínimo 2, portanto o produto deve ser reformulado para atendimento deste requisito. E os testes devem ser realizados com o produto acabado, com pH dentro da faixa especificada (limite inferior da faixa de no mínimo de 2).

Está também disponível no site vasto material sobre alisante capilar que pode ser visualizado fazendo busca com a expressão “alisante” no campo “Buscar” localizado no canto superior direito da tela do monitor no endereço: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home>.

São vários informativos que estão disponíveis para maiores informações.

Atenciosamente

Anvisa atende

Central de atendimento

Agência Nacional de Vigilância Sanitária

0800 642 9782

www.anvisa.gov.br

Siga a Anvisa: [www.twitter.com/anvisa_oficial](https://twitter.com/anvisa_oficial)

Este endereço eletrônico está habilitado apenas para enviar e-mails. Caso deseje entrar em contato com a central, favor ligar no 0800 642 9782 ou acessar o “Fale conosco”, disponível no portal da Anvisa (link: (www.anvisa.gov.br/institucion

al/faleconosco /faleconosco.asp). As ligações podem ser feitas de segunda a sexta-feira, das 7h30 às 19h30, exceto feriados.

ANEXO II - LISTA DE PATENTES

Para a pesquisa das patentes abaixo foram utilizados o banco de dados ESPACENET e os seguintes filtros de pesquisa: Período de 2000 a 2015; IPC. A61Q 5/04.

As melhoras defendidas pelas patentes em questão foram categorizadas em três: performance, sensorial e alisamento e coloração.

A categoria performance significa que a patente em questão foca principalmente em melhorar o alisamento em si, seja por meio de melhoria na reação química entre o substrato e a queratina do cabelo ou entre os componentes da formulação para a produção do ativo de alisamento (no caso da tecnologia a base de guanidina).

A categoria sensorial engloba todas as patentes cujo foco é a sensação do consumidor após a aplicação do produto de alisamento, seja quanto ao toque, brilho, diminuição de volume ou frizz do cabelo,

Já a categoria alisamento e coloração se refere as patentes cujo foco é alisar o cabelo e colori-lo, antes, durante ou depois do alisamento.

Ácido Glioxílico			
Número de Publicação	Data de Publicação	Requerente	Melhoria Defendida
AU2015202165 (A1)	2015-05-14	KAO CORP	Performance
WO2015086734 (A1)	2015-06-18	ALFA PARF GROUP S P A [IT]	Alisamento e Coloração
WO2015086230 (A1)	2015-06-18	HENKEL AG & CO KGAA [DE]	Performance
RU2012140303 (A); RU2563126 (C2)	2014-03-27	KAO KORPOREJSHN	Performance
EP2916806 (A1)	2015-09-16	LORÉAL [FR]	Performance
CN103002765 (A); CN103002765 (B)	2013-03-27	ALDERAN S A S DI D OTTAVI ADELE & C	Performance

Formaldeído ou Formol			
Número de Publicação	Data de Publicação	Requerente	Melhoria Defendida
US2015059794 (A1)	2015-03-05	KAO CORP [JP]	Alisamento e Coloração
KR100740156 (B1)	2007-07-10	PARK JUNG HYUN [KR]	Melhoria de performance

Tioglicolato de Amônio			
Número de Publicação	Data de Publicação	Requerente	Melhoria Defendida
CA2926191 (A1)	2015-04-09	PROCTER & GAMBLE [US]	Sensorial
JP5079741 (B2); JP2010270063 (A)	2010-12-02	INVENTOR INDEPEDENTE	Sensorial
JP2010138135 (A)	2010-06-24	TAMARI KAGAKU	Sensorial
JP2008260732 (A); JP5295520 (B2)	2008-10-30	NAKANO SEIYAKU	Alisamento e Coloração
JP2008260731 (A); JP5295519 (B2)	2008-10-30	NAKANO SEIYAKU	Performance
US6058943 (A)	2000-05-09	DAVIS-HARRIS, PAMELA	Sensorial
US7635465 (B2); US2006222618 (A1)	2006-10-05	MILBON CO LTD [JP]	Sensorial
KR20020000215 (A)	2002-01-05	SAMHUNG C & T CO LTD	Sensorial/Performance
KR20020059996 (A)	2002-07-16	CHO YONG WOO [KR]	Performance
WO2006103860 (A1)	2006-10-05	NAKAYAMA HIROKI [JP] UCHIKUGA SABURO [JP]	Performance
JP4851024 (B2); JP2002370944 (A)	2002-12-24	HOYU KK	Alisamento e Coloração
JP2003040741 (A)	2003-02-13	HOYU KK	Performance
JP2000264821 (A)	2000-09-26	SHISEIDO CO LTD	Sensorial
FR2813186 (B1); FR2813186 (A1)	2002-03-01	TALEB MOHAMED	Sensorial

Hidróxido de Sódio ou Lítio			
Número de Publicação	Data de Publicação	Requerente	Melhoria Defendida
US9198494 (B2); US2015020838 (A1)	2015-01-22	KAMATH YASHAVANTH [US] WESTMAN MORT [US]	Performance
WO2015086283 (A1)	2015-06-18	HENKEL AG & CO KGAA [DE]	Alisamento e Coloração
WO2015086001 (A1)	2015-06-18	HENKEL AG & CO KGAA [DE]	Alisamento e Coloração
CN103393546 (A)	2013-11-20	ZHANG HONGYU	Performance
CN101756804 (A)	2010-06-30	INTERNAT TECHNOLOGY INCUBATION	Sensorial
RU2424790 (C2); RU2008127399 (A)	2010-01-20	UNILEVER N.V	Sensorial
MX2009000705 (A)	2009-02-04	PROCTER & GAMBLE [US]	Performance
US2003053971 (A1)	2003-03-20	CARSON JOHN, BLINDER BENJAMIN N	Performance
US2002159962 (A1); US7118736 (B2)	2002-10-31	L'ORÉAL	Performance
US6391293 (B1)	2002-05-21	GRAIN PROCESSING CORP [US]	Performance
US7597880 (B2); US2004166073 (A1)	2004-08-26	L'ORÉAL	Performance
US6058943 (A)	2000-05-09	DAVIS-HARRIS, PAMELA	Sensorial
KR100795588 (B1)	2008-01-21	LIM CHAE SUNG [KR]	Sensorial
KR100740156 (B1)	2007-07-10	PARK JUNG HYUN [KR]	Performance

Guanidina			
Número de Publicação	Data de Publicação	Requerente	Melhoria Defendida
US9421160 (B2); US2015096585 (A1)	2015-04-09	HENKEL AG & CO KGAA [DE]	Performance
WO2015069823 (A1)	2015-05-14	LUBRIZOL ADVANCED MAT INC	Performance
US2012114584 (A1)	2012-05-10	INVENTOR INDEPEDENTE	Sensorial
US2011097293 (A1)	2011-04-28	INVENTOR INDEPEDENTE	Performance
RU2424790 (C2); RU2008127399 (A)	2010-01-20	UNILEVER N.V	Performance
MX2009000705 (A)	2009-02-04	PROCTER & GAMBLE [US]	Performance
US6391293 (B1)	2002-05-21	GRAIN PROCESSING CORP	Performance
US2003115686 (A1)	2003-06-26	GREY GARY	Performance
WO03039291 (A3); WO03039291 (A2)	2003-05-15	KENRA LLC [US]	Performance
RU2350316 (C2); RU2005141450 (A)	2006-08-10	UNILEVER NV	Performance
JP2006016391 (A)	2006-01-19	KAO CORP	Performance
JP2006335682 (A)	2006-12-14	KAO CORP	Performance
JP2005145975 (A)	2005-06-09	L'ORÉAL	Performance
JP3967996 (B2); JP2004149478 (A)	2004-05-27	HOYU KK	Performance
JP2002068976 (A)	2002-03-08	CHUO AEROSOL KAGAKU KK	Performance
JP2001220322 (A)	2001-08-14	KAO CORP	Performance
JP2000344634 (A); JP4046894 (B2)	2000-12-12	NONOGAWA SHOJI YK	Performance
FR2862218 (B1); FR2862218 (A1)	2005-05-20	L'ORÉAL	Sensorial
FR2862215 (B1); FR2862215 (A1)	2005-05-20	L'ORÉAL	Sensorial
FR2862214 (A1); FR2862214 (B1)	2005-05-20	L'ORÉAL	Sensorial
EP1723946 (A1)	2006-11-22	L'ORÉAL	Sensorial
CN1960697 (A); CN1960697 (B)	2007-05-09	KAO CORP [JP]	Sensorial
EP2018848	2009-01-28	L'ORÉAL	Alisamento e Coloração

REFERÊNCIAS

AGENCIA DE VIGILANCIA SANITARIA, Resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/guia/html/79_2000.pdf. Acesso em: 09/02/2016 às 22:38.

ALVES C. A., Acionle S. D. G. **Formaldeído em escolas: uma revisão**. In Química Nova 35.10 (2012): 2025-2039p.

AMERICAN CYANAMID COMPANY. **Treatment of woollen pile fabrics**. US 2.501.435, 11 jun. 1947, 21 mar. 1950.

Banco de dados ESPACENET acessado pelo site: <https://www.epo.org/index.html>.

_____. GOOGLE PATENTES Disponível em: <https://patents.google.com/>.

_____. INSTITUTO NACIONAL DE PATENTES. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/informacao/guia-pratico-para-buscas-de-patentes>.

_____. INSTITUTO NACIONAL DE PATENTES. **Guia Prático para Buscas de Patentes. Módulo 1 e 3**. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/informacao/guia-pratico-para-buscas-de-patentes>.

_____. INSTITUTO NACIONAL DE PATENTES. **Tutorial Específico 1 - Compostos Químicos**. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/informacao/guia-pratico-para-buscas-de-patentes>.

_____. PERIÓDICO CAPPES acessado pelo site: http://www-periodicos-capes.gov-br.ez29.capes.proxy.ufrj.br/index.php?option=com_phome&Itemid=68.

BACK C. J. **Formulation and Methods for Straightening Hair**. US 6,517,822 B1, 25 feb. 2000, 11 feb. 2003.

BORBA, T. J., THIVES, F. M. **Uma reflexão sobre a influência da estética no auto estima automotivação e bem-estar do ser humano**. Disponível em: <http://siaibib01.univali.br/pdf/Tamila%20Josiane%20Borba.pdf> Acesso em: 26/06/2016 às 15:01.

BRILHO DE CABELO, publicado em 2013. Disponível em: <https://brilhodecabelo.files.wordpress.com/2013/07/fio-cabelo.png>. Acesso em: 10/04/2016 às 18:21.

BOSA C., **International Journal of Cosmetic Science**, (2014): 36, 459–470.

BOUZÓN, P. G. **Cabelos e construção de identidades: incursão antropológica em um salão de beleza carioca**, 2010.

CASOTTI, L., SUAREZ, M., CAMPOS, R. D. **O tempo da Beleza: Consumo e comportamento feminino, novos olhares**. Rio de Janeiro: Senac Nacional, 2008. 244 p.

CALVA, J. B. and MINN ST. P. **Method of treating filamentous materials.** US 2,340,388, 19 oct. 1936, 29 apr. 1941.

_____. Hair treatment. US 2,390,073, 28 feb. 1941, 04 dec. 1945.

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY. **Hair straightening conditioner.** US 4,911,919, 12 aug. 1988, 27 mar. 1990.

COLLABORATIVE RES INC. **Waving and straightening human hair with 1,4-dimercapto-2,3-butane diol and substituted products thereof.** US 3,459,198 A, 10 mar. 1966, 05 aug. 1969.

CONOPCO, INC. **Hair waving and straightening composition.** US 5,338,540, 08 feb. 1990, 16 aug. 1994.

DANIEL MOYAL. **Hair straightening with vapors.** US 2015/0,320,171, 17 dec. 2013, 12 nov. 2015.

De La METTRIE, R. et al. **Shape variability and classification of human hair: a worldwide approach.** In Human biology, 79.3, (2007): 265-281p.

DAVIS-HARRIS P., **Formulation and method for smoothing and waving multitextured hair.** US 6,058,943, 18 jun. 1999, 09 may. 2000.

DELFINI, F. N. A. **Ativos alisantes em cosméticos.** 2011. Disponível em: http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/118857/delfini_fna_tcc_arafcf.pdf?sequence=1. Acesso em: 09/02/2012 às 20:32.

ESTRUTURA DO CABELO – Disponível em: <http://www.loucasporshampoo.com.br/2013/07/Estruturadocabelo.html>. Acesso em: 10/04/2016 as 18:10.

ENGRASSI S. A. **Hair-straightening compositions and methods.** US 2015/0,058,683 A1. 31 aug. 2015, 03 may. 2016.

EVERETT G. MCDONOUGH. **Permanent waving solutions and method.** US 2,736,323, 25 feb. 1956, 13 aug. 1949.

FURTADO L. **Thermal hair straightening and conditioning composition.** US 0,104,928 A1, 12 nov. 2004, 18 may. 2996.

GAF CORPORATION. **Compositions used in permanent structure altering of hair.** US 4,793,994 A, 27 dec. 1988, 12 feb. 1987.

GILLETTE CO. **Hair waving composition.** US 2,717,228 A, 23 apr. 1951, 06 sep. 1955.

Grupo Globo, matéria do programa de televisão FANTÁSTICO, **Testes Comprovam que Formol ainda é Usado em Tratamentos Capilares**, 2015. Disponível em: <http://g1.globo.com/fantastico/noticia/2013/11/teste-comprovam-que-formol-ainda-e-usado-em-tratamentos-capilares.html>. Acesso em: 26/11/2015 às 16:13.

HIDRACTHAIR. Disponível em: <http://luizacosmeticos.hidracthair.com/revista/tudo-sobre-alisantes>. Acesso em: 09/02/2016 às 22:42.

INSTITUTO BELEZA NATURAL, 2016. Disponível em: <http://belezanatural.com.br/categoria/empresa/>. Acesso em: 10/02/2016 às 14:43.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/>. Acesso em: 23/01/2016 às 21:35.

INTERNATIONAL UNION OF BIOCHEMISTRY AND MOLECULAR BIOLOGY ENZYME NOMENCLATURE. Disponível em: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme>. Acesso em: 24/06/2016 às 16:19.

JOHNSON PRODUCTS CO, **Stable hair relaxer**. US 4,237,910, 24 sep. 1979, 09 dec. 1980.

_____. _____. US 4,390,033, 25 aug. 1981, 28 jun. 1983.

_____. **Conditioning hair relaxer system with conditioning ativator**. US 5,077,042, 22 sep. 1989, 31 dec. 1991.

_____. **Conditioning hair relaxer system**. US 5,376,364, 30 oct. 1991, 27 dec. 1994.

_____. _____. US 4,524,787, 20 jul. 1982, 25 jun. 1985.

KAO CORPORATION. **Process for semipermanet straightening of curly, frizzy or wavy hair**. US 2013/0,118,520 A1, 24 may. 2011, 16 may. 2013.

_____. _____. AU 2015/202,165 A1, 28 apr. 2015, 14 may. 2015.

LABMUFFIN, 2015 Disponível em: <http://www.labmuffin.com/2015/04/how-does-olaplex-hair-treatment-work/>. Acesso em: 28/07/2016 às 12:15.

LITTLE INC. **Process of permanently setting hair with a hair-swelling solution of a bisulfite and a nitrogen-containing component**. US 2,836,185 A, 27 may. 1954, 27 may. 1958.

L'OREAL. **Mineral oil activator**. US 2014/0,166,074 A1, 25 feb. 2003, 26 aug. 2004.

_____. **Hair relaxer composition utilizing complexing agent activators**. US 6,562,327 B1, 01 mar. 2000, 13 may. 2003.

_____. **Method for straightening the hair using a composition containing glyoxylic acid and/or a derivatice thereof**. US 2015/0,305,469 A1, 07 nov. 2013, 29 oct. 2015.

MANELI M. B. H. e SMITH P., P. KHUMALO. P. N., **Elevated formaldehyde concentration in “Brazilian keratin type” hair-straightening products: A cross-**

sectional study. Journal of the American Academy of Dermatology 70.2 (2014): 276-280.

MARTUSCELLI, E., **Degradazione delle fibre naturali e dei tessuti antichi, Aspetti Chimici, Molecolari, Strutturali e Fenomenologici.** Paideia, Firenze (2006).

MENEFEE, E. e Yee, G. **Crosslinking in keratins. IV. Thermal cleavage of crosslinks.** Journal of Applied Polymer Science 9, (1965): 2847–2853.

MOREIRA R. C. **Preparo para alisar cabelo.** PI 0603297-4 A, 26 jul. 2006, 19 mar. 2008.

OBUKOWHO, P., **Hair Relaxers Science, Design and Application;** 1ªed. IL. USA, Alluredbooks, 1ª ed, 2012.

PANNONIA LIMITED. **Process of treating pelts or furs.** US 2,323,751, 27 jun. 1937, 06 jun. 1943.

PATEL, M. M. **Conditioning and straightening hair relaxer.** U.S. Patent No. 5,476,650. 19 Dec. 1995.

PONCES A. F. S. **Método para alisamento do cabelo.** PT 107337, 29 apr. 2014, 29 apr. 2014.

PHOTON HAIR Disponível em: <http://asblogueirasdelaco.blogspot.com.br/2012/07/progressiva-versos-photon-hair-uom.html>. Acesso em: 29/07/2016 às 11:01.

QUEST INTERNATIONAL B. V. **Hair treatment compositions containing reducing sulphur species and zinc compound.** US 6,231,846 B1, 01 sep. 1999, 15 may. 2001.

RAWLINGS, A. V. **Ethnic skin types: Are there differences in skin structure and functional** In. Cosmetic Science, 28, (2006): 79-93p.

REDKEN LABORATORIES INC. **Acidic permanent waving solution and process for its use.** US 3,847,165 A, 15 aug. 1973, 12 nov. 1974.

_____. **Hair straightening compositions containing fatty acid lactylates and glycolates and their method of use.** US 4,424,820, 02 feb. 1981, 10 jan. 1984.

_____. **Permanet wave solution.** US 4,963,349, 04 oct. 1988, 16 oct. 1990.

REVISTA CABELOS, **Guia de Alisamento out/2015.** Disponível em: <http://revistacabelos.uol.com.br/guia-de-alisamento-cabeloscia-out2015/>. Acesso em: 17/01/2016 às 15:30.

REVISTA FOOD INGREDIENTS BRASIL, Nº 27, 2013, 44p. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/materias/349.pdf>. Acesso em: 16/05/2016 às 00:08.

REVLON CONSUMERS. **Hair relaxer composition and associated methods.** US 5,304,370, 09 jun. 1992, 19 apr. 1994.

_____. **Quaternary ammonium hydroxide hair relaxer composition.** US 4,530,830 A, 02 may. 1982, 16 dec. 1983.

REVISTA VEJA. Disponível em: <http://veja.abril.com.br/agencias/ae/comportamento/de tail/2009-05-14-389826.shtml>. Acesso em: 07/09/2016 às 14:25.

RUMSON B. F. H. **Composition and process for permanet waving.** US 5,378,454, 09 jan. 1992, 03 jan. 1995.

PRESTI R. A. **Enzymatic hair relaxing and straightening.** US 2010/0,012,142, 15 jun. 2009, 21 jan. 2010.

SIMÕES R., Sant'Anna, S. R. **A Beleza dos Cabelos Crespos e Cacheados: um olhar a partir de uma Comunidade Virtual do Orkut**, 2010. 4 - 5p. Disponível em: <http://www.anpad.org.br/admin/pdf/mkt844.pdf>. Acesso em 10/02/2016 às 14:16.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE DERMATOLOGIA Disponível em: <http://www.sbd.org.br/cuidados/tipos-de-cabelos/>. Acesso em: 07/09/2016 às 13:37.

SOFT SHEEN PRODUCTS, INC. **Pre-shampoo normalizer for a hair straightening system.** US 4,602,648, 30 oct. 1984, 29 jul. 1986.

SOLVENTEUNIVERSAL. Disponível em: <https://solventeuniversal.wordpress.com/>. Acesso em: 20:55 dia 06/02.

SWEET HAIR. Disponível em: <http://sweethair.com.br/the-first-shampoo-alisa/>. Acesso em: 26/07/2016 às 15:15

TÂNAGRA. Disponível em: <http://tanagra.com.br/loja/br/86-aparelhos>. Acesso em: 29/07/2016 às 11:09.

THAKUR 2009. **Characterization of alkali induced formation of lanthionine, trisulfides, and tetrasulfides from peptide disulfides using negative ion mass spectrometry.** Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 20(5), (2009): 783-791.

VALOR ECONÔMICO. **Salões investem na recuperação de cabelos danificados.**

VALCINIR B., **Polímeros e Hair Care, Julho/Agosto 2011.** Disponível em: <http://www.cosmeticsonline.com.br/2011/noticias/detalhes-colunas1/708/pol%C3%ADmeros+e+hair+care>. Acesso em: 15/05/2016 as 23:17.

VIEIRA C. **Extração, Hidrólise e Remoção de Fenilalanina das proteínas de farinha de arroz.** Faculdade de Farmácia da UFMG, Belo Horizonte. 2007

WELLA AG. Method of shaping human hair using dipropylene glycol monomethyl ether. US 4,859,459 A, 03 dec. 1986, 03 apr. 1987.

_____. **Permanent wave composition for hair and process of using it.** US 3,910,289, 09 mar. 1973, 07 sep. 1975.

_____. **Process for straightening human hair.** US 3,654,936, 29 oct. 1970, 11 apr. 1972.

WOLFRAM J. L. AND COHEN D. Neutralizing composition and method for hair waving and straightening. US 4,770,873, 25 feb. 1986, 13 sep. 1988.

WSGB LABORATÓRIOS LTDA. Kit cosmético, composição para mudança conformacional de fibras capilares e respectivo método de aplicação. US20140026917, 05 apr. 2012, 11 oct. 2012.